

Methoden zur Charakterisierung und Qualitätsprüfung von SCR-Katalysatoren und SCR-beschichteten Partikelfiltern in Dieselfahrzeugen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin Jovina Addo-Mensah
aus Wiesbaden

Referent:	Prof. Dr. Christian Hess
Korreferent:	Prof. Dr. Herbert Vogel
Tag der Einreichung:	26. Juli 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	28. Oktober 2013

Darmstadt 2013
D17

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.
Man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe (1787)

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlussfolgerungen dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2009 bis Juli 2013 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Hess durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. C. Hess für die ausgezeichnete Betreuung, für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit und das in mich gesetzte Vertrauen. Herrn Prof. Dr. H. Vogel danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt Herrn Dr. T. Düsterdiek, der mir die Durchführung der Arbeit in seiner Abteilung EADA/6 Abgasnachbehandlung ermöglichte und Frau Dr. M. Kösters für die sehr gute Zusammenarbeit, die fachliche Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Kollegen aus dem VW-Abgaslabor EASP K. Rasym, R. Sahm, K. Scheffler, K. Hase, M. Motz sowie N. Wölkerling danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, das große Engagement und die tatkräftige Unterstützung bei der Untersuchung der Proben. Dr. M. Hemmi danke ich für die Hilfsbereitschaft, für die Betreuung und Beratung der Analysen und für die Unterstützung in technischer Hinsicht. Ebenso danke ich Herrn Dr. S. Resch und Frau Dr. M. Kösters für die gute Unterstützung in der Modellgasuntersuchung. Herrn Dr. R. Ramme sowie Herr W. Knapp danke ich für die gute Zusammenarbeit am Rasterelektronenmikroskop. Für die Unterstützung sowie für die zahlreichen Diskussionen während der XPS-Messungen an der TU-Darmstadt möchte ich mich ganz besonders bei K. Kopp bedanken.

Allen Kolleginnen und Kollegen, mit denen ich während meiner Dissertation hier bei der Volkswagen AG in Wolfsburg zusammenarbeiten durfte, sei an dieser Stelle herzlich gedankt für das freundliche, angenehme Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft, die ich erleben durfte. Meinen Kollegen im Arbeitskreis Hess danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Aufnahme. Ebenso danke ich N. Schury, H. Hübner, K. Kopp und C. Ludwig für das geduldige Korrekturlesen.

Meiner Familie und meinen vielen Freunden, die mich in meinem Promotionsvorhaben unterstützt haben, danke ich für die jahrelange Motivation und ihren Glauben an mich.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Gesetzlich limitierte Schadstoffe	3
2.2 Maßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen.....	5
2.2.1 Innermotorische Maßnahmen	5
2.2.2 Abgasnachbehandlungsverfahren	5
2.2.2.1 NO _x -Speicherkatalysator	5
2.2.2.2 SCR-Katalysator	7
2.2.2.2.1 NH ₃ - SCR	7
2.3 Struktureigenschaften und Herstellung von kupferhaltigen SCR-Katalysatoren .	10
2.4 Mechanismus der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren.....	13
2.4.1 Reaktionsmechanismus mit Ammoniak	13
2.5 Aufbau des SCR-Systems im Fahrzeug.....	15
2.5.1 SCR-System im Unterboden.....	15
2.5.2 Motornahes SCR-System	18
3 Charakterisierungsmethoden und Experimenteller Teil	22
3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	23
3.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (REM/EDX)	23
3.3 N ₂ -Physisorptionsmessung	25
3.4 Chemisorptionsmessung.....	28
3.5 Röntgenbeugung (XRD).....	30
3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	32
3.6.1 Augerparameter	35
3.7 Modellgasuntersuchung	37

3.7.1 SCR-Aktivitätsmessung	39
3.7.2 NH ₃ -Speicher und NH ₃ -Oxidation	40
3.7.3 Vergiftungskomponenten des SCR-Katalysators	41
3.7.4 Auswertungsverfahren	41
3.8 Hydrothermale Alterung	43
3.9 Metallauswaschung	44
3.10 Katalysatornomenklatur	45
4 Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren	46
4.1 Charakterisierung des KAT_A1-SCR-Katalysators	47
4.1.1 Katalytische SCR-Aktivität	47
4.1.2 REM/EDX-Untersuchung	53
4.1.3 N ₂ -Physisorptionsmessung	55
4.1.4 Ammoniak-Chemisorption	60
4.1.5 Röntgenbeugung (XRD)	63
4.1.6 Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ..	67
4.2 Charakterisierung des KAT_A3-SCR-Katalysators	76
4.2.1 Katalytische SCR-Aktivität	76
4.2.2 REM/EDX-Untersuchung	84
4.2.3 N ₂ -Physisorptionsmessung	85
4.2.4 Ammoniak-Chemisorption	91
4.2.5 Röntgenbeugung (XRD)	93
4.2.6 Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ..	96
4.3 Charakterisierung des SCR-beschichteten Partikelfilters Kat_SDPF	103
4.3.1 Katalytische SCR-Aktivität	104
4.3.2 Röntgenbeugung (XRD)	111
4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur hydrothermalen Alterung der SCR- Katalysatoren	113
5 Einfluss von Schwefel auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren	117

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verschwefelung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren	126
6 Einfluss der Metallauswaschung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren..	127
6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Metallauswaschung der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren	147
7 Einfluss der motorischen Alterung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren.....	148
8 Zusammenfassung und Ausblick	161
9 Literaturverzeichnis	164
10 Anhang.....	168
10.1 Abbildungsverzeichnis	168
10.2 Tabellenverzeichnis	177
10.3 Abgaskondensat aus einem MDB-Motor.....	180
10.4 Modellgasuntersuchung	180
10.5 Chemisorption.....	186
10.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	187
10.7 Motorgealterter SCR-Katalysator	188
10.8 Kristallstruktur von <i>beta</i> - und <i>Chabasit</i> -Zeolith	189

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Formelzeichen

$(\text{AlO}_{4/2})^-$	Aluminat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat
Al	Aluminium
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Aluminiumsulfat
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Al_2TiO_3	Aluminiumtitanat
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Bariumnitrat
BaO	Bariumoxid
BaSO_4	Bariumsulfat
BEA	<i>beta</i> -Zeolith
CHA	<i>Chabasit</i> -Zeolith
C	Kohlenstoff
C_xH_y	Kohlenwasserstoffe
CO	Kohlenmonoxid
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Harnstoff
CO_2	Kohlendioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Cu_2O	Kupfer(I)oxid
CuCl	Kupferchlorid
CuO	Kupferoxid
CuSO_4	Kupfersulfat
Fe	Eisen
FeO	Eisenoxid
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
HC	Kohlenwasserstoffe
He	Helium
HNCO	Isocyansäure
HWL	Harnstoffwasserlösung
Mg	Magnesium

MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
N	Stickstoffelement
N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Lachgas, Distickstoffmonoxid
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammoniumion
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
O	Sauerstoffelement
O ₂	Sauerstoff
Pt	Platin
Rh	Rhodium
S	Schwefel
Si	Silizium
SiC	Siliziumcarbid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SiO _{4/2}	Silikat
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
TiO ₂	Titandioxid
V ₂ O ₅	Vanadium(V)-oxid
WO ₃	Wolfram(VI)-oxid

Physikalische Formelzeichen

a'	Augerparameter	eV
a_m	Fläche eines Moleküls	nm^2
at-%	Atomprozent	%
B	Lennard-Jones-Konstante	J
BE	Bindungsenergie	eV
d	Durchmesser	m
E_B	Bindungsenergie	eV
E_{kin}	Kinetische Energie	eV
h	Planck'sches Wirkungsquantum	J·s
I	Strom	A
KE	Kinetische Energie	eV
N_A	Avogadro Konstante	mol^{-1}
p	Druck	Bar
R	Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RG	Raumgeschwindigkeit	h^{-1}
S	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
T	Temperatur	K oder °C
U	Spannung	V
U	Umsatz	%
ν	Lichtfrequenz	Hz
V_{ads}	Adsorbiertes Volumen	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_{chem}	chemisorbierte Volumen	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_{kat}	Katalysatorvolumen	cm^3
V_m	Adsorbiertes Volumen für eine Monolage	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_{mol}	Mol-Volumen	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_{pkt}	Volumenstrom	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
λ	Wellenlänge	m

Allgemeine Abkürzung

BET	Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
bzw.	beziehungsweise
C	Temperaturabhängige stoffspezifische Konstante
ca.	circa
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
dt.	deutsch
ECE	Economic Commission for Europe-Cycle, Innerstädtischer Fahrzyklus
EDX	gekoppelten energiedispersiven Röntgenanalyse
EM	Edelmetall
et al.	lateinisch: et alii; deutsch: und andere
EU	Europäische Union
EUDC	Extra Urban Driving Cycle, Außerstädtischer Fahrzyklus
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	full width at half maximum
HWL	Harnstoffwasserlösung
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MDB	Modularer Dieselmotorkasten
MOR	Mordenit (Zeolith)
NEFZ	Der Neue Europäische Fahrzyklus
PKW	Personenkraftwagen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAPO	Siliziumaluminiumphosphat (Zeolith)
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SDPF	SCR-beschichteter Dieselpartikelfilter
SESAM	System for Emission Sampling and Measurement

SSZ	Standard Oil Synthetic Zeolite
TDI	Turbocharged Direct Injection / Turbodiesel Direkteinspritzer
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
u. a.	unter anderem
UB	Unterboden
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
z. B.	zum Beispiel
ZSM	Zeolite Socony Mobil

1 Einleitung

Seit dem Bekanntwerden der Tatsache, dass Abgase aus Fahrzeugen schädlich für den Menschen und die Umwelt sind, wird durch die Gesetzgeber in immer fortschreitendem Maße die Emissionsbegrenzung verschärft. Eine Reduzierung der Abgasemissionen aus Verbrennungsmotoren stellt eine große Herausforderung im Bereich der Autoabgasnachbehandlung dar. Bei einer unvollständigen Verbrennung im Dieselmotor enthält das Abgas die Komponenten Kohlenwasserstoffe HC, Kohlendioxid CO₂, Kohlenmonoxid CO, Schwefeloxide, Stickoxide sowie Rußpartikel. Mit der Einführung der Euro V-Emissionen seit 2009 und für die Erfüllung der Euro VI-Emissionen ab 2014 im Dieselfahrzeug ist neben einem Dieselpartikelfilter eine höhere Anforderung der NO_x-Minderungsmaßnahme notwendig. In der Abgaskatalyse werden die Stickoxide mit NO_x bezeichnet, wobei folgende Definition gilt:

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (1)$$

Ein Ansatz zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas kann durch eine innermotorische Maßnahme sowie durch eine entsprechende Abgasnachbehandlung stattfinden. Als NO_x-Minderungsmaßnahmen werden NO_x-Speicherkatalysatoren oder SCR-Katalysatoren eingesetzt. Die Abkürzung SCR steht für **S**elective **C**atalytic **R**eduction. Die Wirkung der SCR-Katalysatoren wird bei den heutigen Verfahren erhöht, indem ein vorgeschalteter Oxidationskatalysator zur Verbesserung des NO₂/NO_x-Verhältnisses dient. Zudem wird durch einen integrierten Mischer eine bessere Vermischung des zugeführten Reduktionsmittels, wie z. B. einer Harnstoffwasserlösung, mit dem Abgas vor dem SCR-Katalysator erzielt. Die Wirkungsweise des SCR-Katalysators wird außerdem von der Abgastemperatur bestimmt. Um eine ausreichende NO_x-Konvertierungsrate zur Erfüllung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte zu erzielen, sind Abgastemperaturen im SCR-Katalysator von über 150 °C notwendig. Bei der Anordnung des SCR-Katalysators im Unterboden werden diese Temperaturen häufig nur durch eine zusätzliche motorische Heizmaßnahme erzielt. Eine solche Maßnahme führt jedoch zu einer Zunahme des Kraftstoffverbrauchs und somit auch der CO₂-Emissionen, was zu einer Klimaveränderung (Treibhauseffekt) führen kann.

Eine motornahe Anordnung des SCR-Katalysators in einen neu entwickelten modularen Dieselmotorkasten (MDB) von Volkswagen führt zu einer Minimierung der

Temperaturverlusts. Ein solches System wird durch eine Kombination des SCR-Katalysators in den Partikelfilter (SDPF) erreicht. Der Oxidationskatalysator ist mit dem darunterliegenden SDPF direkt am Motor angeordnet, sodass der Katalysator durch ein schnelleres Aufheizen seine Betriebstemperatur von über 150 °C erreicht. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den Methoden zur Charakterisierung und Qualitätssicherung von kupferhaltigen SCR-Katalysatoren. In einer Abgasanlage im Fahrzeug herrschen unterschiedliche Betriebsbedingungen, die die Aktivität des Katalysators über die Laufzeit beeinflussen. Beispiele hierfür sind hohe Abgastemperaturen durch Dieselpartikelfilterregeneration oder Fahrprofil bedingt, der Schwefelgehalt im Kraftstoff sowie Kondensatbildung durch Temperaturunterschiede zwischen Abgasstrom und -anlage. Um herauszufinden, welche Auswirkung diese Einflussgrößen auf die Beschichtungsaktivität hat, werden die Katalysatoren mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Diese werden vielfältigen Analysen, wie Röntgenbeugung (XRD), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), N₂-Physisorption und NH₃-Chemisorption unterzogen. Die Aktivitätsbestimmung wird mit Hilfe einer Modellgasuntersuchung durchgeführt.

2 Stand der Technik

2.1 Gesetzlich limitierte Schadstoffe

In den vergangenen Jahren wurden europa- sowie weltweite Beschlüsse und Gesetze verfasst, die die Minimierung der Abgasemissionen zum Ziel haben. Durch die verschärften Abgasnormen in Europa und in den USA wurden neue und verbesserte Techniken zur Reduzierung und Vermeidung von Schadstoffen im Abgas entwickelt. Der Fokus der Gesetzgeber liegt auf der Reduzierung der Kohlenwasserstoffe, der Rußpartikel, der CO₂- und der NO_x-Emission. Die europäischen Abgasnormen Euro I bis Euro VI schreiben hierbei der Automobilindustrie die Abgasgrenzwerte für neue Fahrzeugmodelle vor [1-3]. Die eigentliche Messung der Emissionen erfolgt dabei jeweils auf einem Rollenprüfstand mit standardisierten Fahrzyklen. Das Fahrverhalten in Europa und in den USA ist unterschiedlich, sodass verschiedene Fahrzyklen für die Abgas- und Verbrauchsmessung entwickelt wurden. In Abbildung 1 ist als Beispiel ein Fahrzyklus, der „Neue Europäische Fahrzyklus“ (NEFZ), dargestellt. Hierbei gibt der Fahrzyklus ein Geschwindigkeitsprofil wieder.

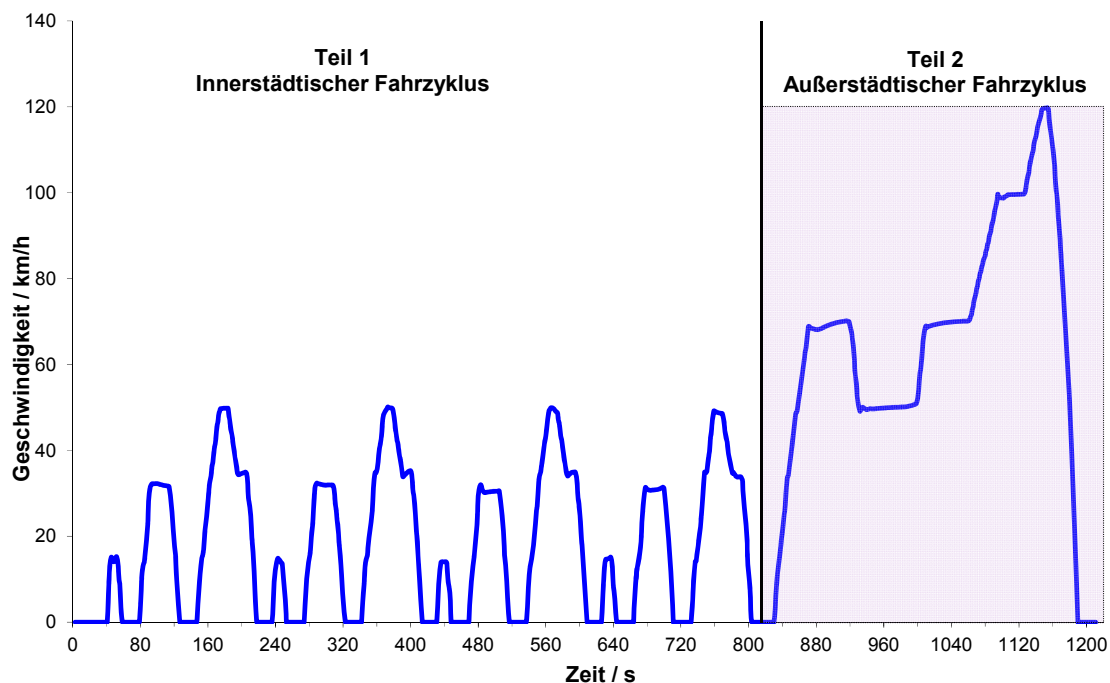


Abbildung 1: Der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ)

Der neue europäische Fahrzyklus wurde zur Ermittlung der Euro-Abgasgrenzwerte eingeführt. Der erste Teil des Zyklus besteht aus dem Economic Commission for Europe-Cycle (ECE - Innerstädtischer Fahrzyklus) und der

zweite Teil aus dem Extra Urban Driving Cycle (EUDC - Außerstädtischer Fahrzyklus). Seit dem Jahr 2009 gilt für neu zugelassene Fahrzeuge die Abgasnorm Euro V. Die Euro VI-Norm wird ab 2014 gültig und löst Euro V ab. Sie bedeutet eine weitere Reduzierung der Zulassungsgrenzwerte. Hierbei werden der Partikelgrenzwert und der NO_x -Emissionsgrenzwert für Dieselfahrzeuge deutlich reduziert. Ein Dieselmotor erfüllt mit einem SCR-System bereits die Abgasnorm Euro VI. In der folgenden Tabelle 1 wird die Entwicklung der europäischen Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge veranschaulicht [4-6].

Tabelle 1: Abgasgrenzwerte für PKW [6]

Schadstoff / $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$	Euro III ab 2000	Euro IV ab 2005	Euro V ab 2009	Euro VI ab 2014
	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel
CO	0,64	0,5	0,5	0,5
NO_x	0,50	0,25	0,18	0,08
HC+NO_x	0,56	0,3	0,23	0,17
Partikel	0,50	0,025	0,005	0,005

In Abbildung 2 sind die Temperaturverteilungen des NEFZ-Zyklus sowie die NO_x -Umsätze des SCR-Systems von einem 2.0 l TDI, 105 kW Motor dargestellt. Es ist ersichtlich, dass im ECE-Fahrzyklus das SCR-System einen Beitrag zur NO_x -Reduktion im Niedrigtemperaturbereich liefern kann.

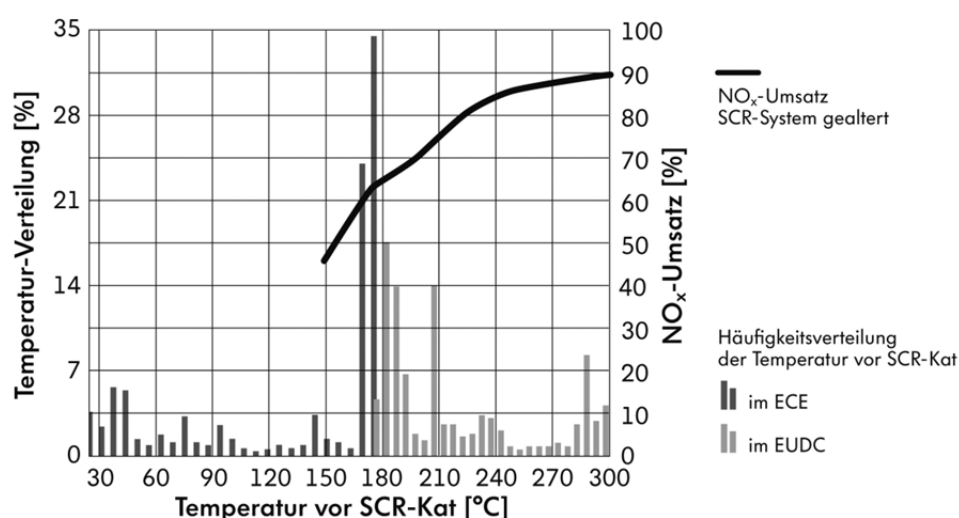


Abbildung 2: Temperaturbereich aus einem 2.0 l, 105 kW TDI Motor von einem NEFZ [7]

2.2 Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen

2.2.1 Innermotorische Maßnahmen

Zwei Möglichkeiten stehen zur Verfügung, um die Verringerung der Abgasemission zu ermöglichen. Die Emissionsreduzierung kann entweder durch innermotorische oder durch außermotorische Maßnahmen, der Abgasnachbehandlung, erreicht werden. Zu den innermotorischen Maßnahmen zählen der Einsatz verbesserter Einspritzdrücke, die Optimierung der Verbrennung sowie die Abgasrückführung zur Absenkung der NO_x-Emissionen im Dieselmotor. Für detailliertere Betrachtungen sei auf diverse Literaturquellen verwiesen [1,3,7,8].

2.2.2 Abgasnachbehandlungsverfahren

Die Verringerung von Stickoxiden aus dem mageren Abgas von Verbrennungsmotoren kann durch außermotorische Maßnahmen erfolgen. Hierbei spielt der Katalysator für die Abgasnachbehandlung eine entscheidende Rolle. Es kommen zurzeit entweder NO_x-Speicherkatalysatoren oder SCR-Katalysatoren in Betracht, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird.

2.2.2.1 NO_x-Speicherkatalysator

Für die Reduktion der Stickoxidemissionen bietet sich bei magerem Abgas im Dieselmotor der NO_x-Speicherkatalysator an. Hierbei ist der Anteil von Sauerstoff im Abgas in einem Gas-Luft-Gemisch relativ hoch ($\lambda > 1$). Im Gegensatz zu den SCR-Katalysatoren kann der NO_x-Speicherkatalysator im mageren Abgas die Stickoxide im Abgas reduzieren [1,9].

Als NO_x-Speicherkomponenten werden Alkali- oder Erdalkalizusammensetzungen, wie Bariumverbindungen, mit einem Edelmetall eingesetzt. An den Edelmetallkontakten des NO_x-Speicherkatalysators oxidiert NO mit Sauerstoff zu NO₂ und kann durch den unmittelbaren Kontakt mit der Speicherkomponente Bariumoxid BaO zu Bariumnitrat Ba(NO₃)₂ weiterreagieren (Abbildung 3). Diese Reaktion läuft so lange ab, bis die Speicherkomponente gesättigt ist und wieder regeneriert werden muss. Durch kurzzeitiges Anfetten der Abgase auf $\lambda < 1$ im Dieselmotor kommt es während der

Regeneration des NO_x-Speicherkatalysators zu einem Zerfall von Ba(NO₃)₂ zu BaO, entsprechend der Reaktion in Abbildung 3. Hierbei wird NO_x durch die fetten Komponenten an den Platinkontakten zu elementarem Stickstoff reduziert [1].

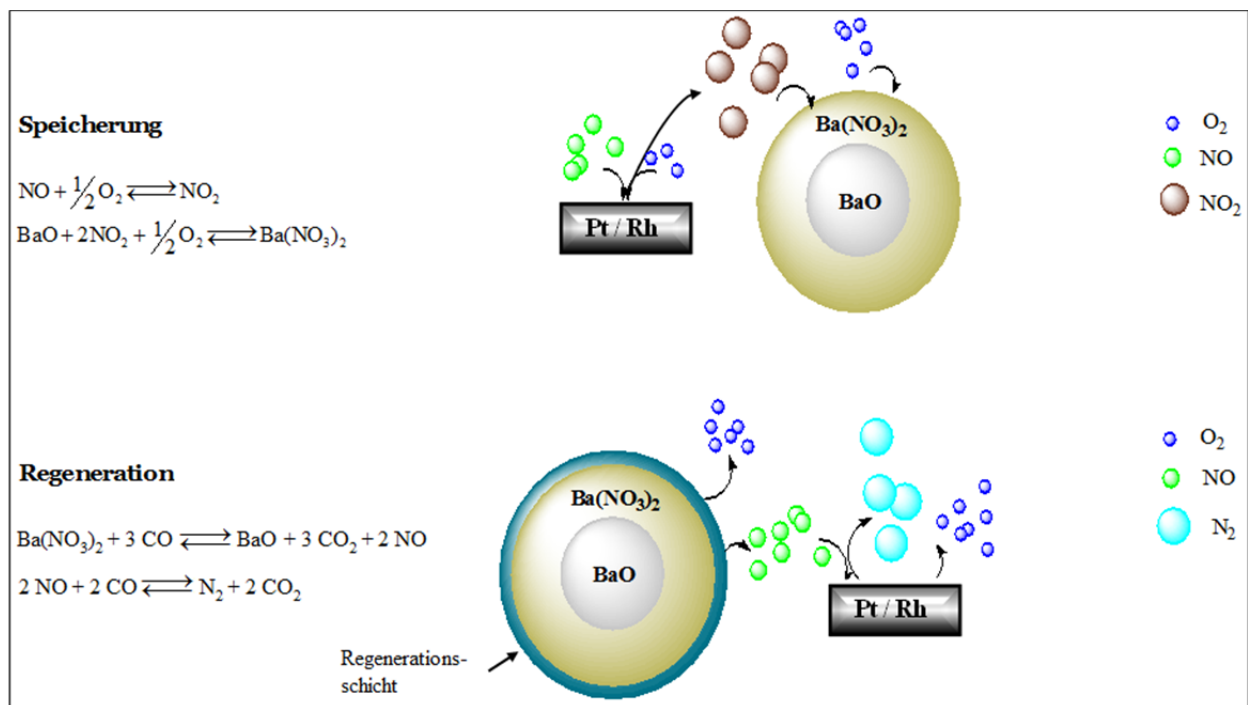


Abbildung 3: Prinzip der Speicherung und Regeneration eines NO_x-Speicherkatalysators [1,6,9]

Der NO_x-Speicherkatalysator benötigt also einen zyklischen Wechsel des Abgases zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Ein erfolgreicher Einsatz eines NO_x-Speicherkatalysators mit einer optimalen NO_x-Speicherkapazität im Abgas setzt zudem die Verwendung eines schwefelarmen Kraftstoffes voraus. Ein erhöhter Schwefelanteil im Kraftstoff setzt die NO_x-Speicherfähigkeit herab. Hierbei reagiert das SO₂ am Edelmetall zum Bariumsulfat BaSO₄. Um eine gleichbleibende Speicherfähigkeit zu erhalten, ist eine regelmäßige Entschwefelung des Katalysators notwendig.

2.2.2.2 SCR-Katalysator

In dieser Arbeit wird auf die katalytische Eigenschaft des SCR-Katalysators zur Reduktion der Stickoxide eingegangen. Die Abkürzung SCR steht für die Bezeichnung Selective Catalytic Reduction (dt.: selektive katalytische Reduktion). Bei diesem Prozess werden von den Abgasbestandteilen nur die Stickoxide (NO_x) reduziert.

2.2.2.2.1 NH_3 - SCR

Beim SCR-Verfahren nutzt man die Tatsache, dass die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak im Abgas zu Stickstoff und Wasser umgewandelt wird.

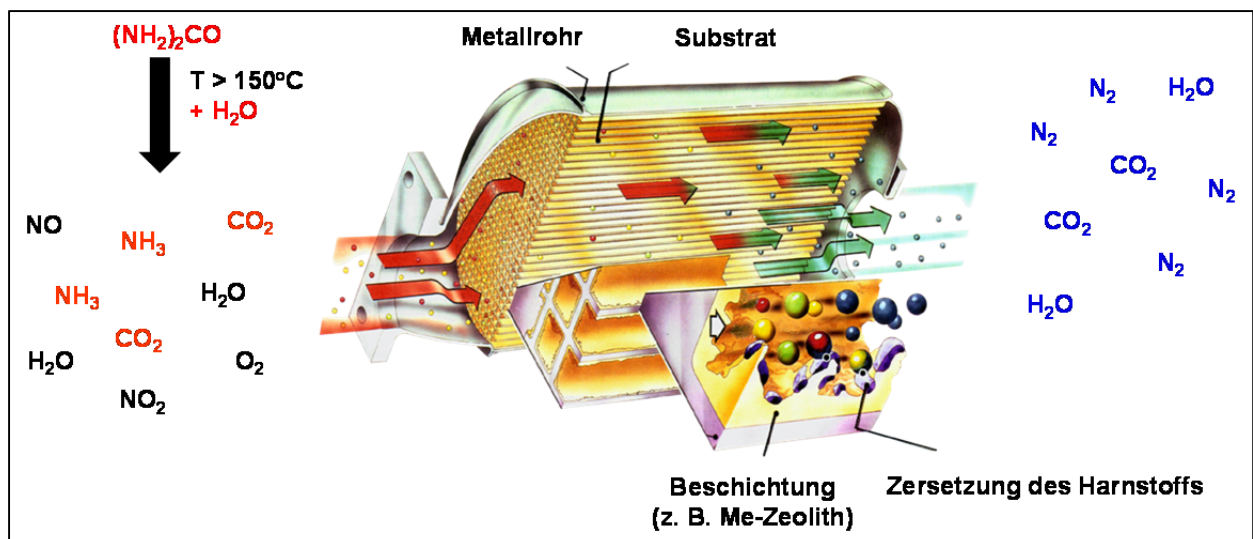


Abbildung 4: Prinzip eines NH_3 -SCR-Katalysators [10]

Die im Abgas enthaltenen Stickoxide NO_x werden im SCR-Katalysator gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung zu Stickstoff und Wasser umgesetzt (Abbildung 4):



Zur optimalen Reduktion von NO_x ist gemäß Gleichung 4 ein Verhältnis von 1:1 zwischen NO und NO_2 erforderlich. Dieses stellt sich erst durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator ein. In mobilen Systemen wird Ammoniak aufgrund seiner gesundheitsschädlichen Nebenwirkungen im Fahrzeug vermieden. Daher wird das

benötigte Ammoniak über einen Zwischenschritt vor dem SCR - Katalysator durch eine Harnstoffwasserlösung (HWL) bereitgestellt und diese durch eine nachfolgende Thermolyse- und Hydrolysereaktion zu NH_3 zersetzt (Gleichung 5 und 6). Eine kommerzielle Harnstoffwasserlösung ist unter dem Namen „AdBlue®“ erhältlich, die einen Harnstoffanteil von etwa 32,5 % besitzt. Die Bildung von Ammoniak aus der HWL besteht aus zwei Reaktionsschritten: Thermolyse und Hydrolyse [11-13].

Thermolyse:



Harnstoff \rightarrow Ammoniak + Isocyansäure

Bei der Thermolyse wird aus einem Molekül Harnstoff ein Molekül Ammoniak NH_3 und ein Molekül Isocyansäure HNCO gebildet (Gleichung 5). Darauf folgt die Hydrolyse, bei der die Isocyansäure mit dem Wasser reagiert. Es entsteht dabei ein weiteres Molekül Ammoniak NH_3 sowie Kohlenstoffdioxid CO_2 , wie in Gleichung 6 dargestellt.

Hydrolyse:



Isocyansäure + Wasser \rightarrow Ammoniak + Kohlendioxid

Die Eindosierung der Harnstoffwasserlösung sollte auf die jeweils momentane NO_x -Emission des Motors abgestimmt werden, um eine möglichst vollständige Reduzierung der Stickoxide zu erzielen. Die Dosierfreigabe erfolgt, wenn die Abgastemperatur am SCR-Katalysator 150 °C erreicht hat. Unter der Anspringtemperatur von 150 °C ist kaum eine NO_x -Konvertierung möglich, da der SCR-Katalysator noch nicht aktiv ist. Eine zu hohe Eindosierung von HWL führt zwangsläufig zu einem Ammoniakschlupf, eine zu niedrige HWL-Dosierung hingegen zu einem geringeren NO_x -Umsatz. Das ideale molare Verhältnis von Ammoniak zu den NO_x -Rohemissionen ist 1, um eine 100 %-ige NO_x -Konvertierung zu erreichen (Gleichung 4).

Im SCR-Katalysator treten auch je nach Katalysatortyp und je nach Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen auf. Hierbei bildet sich zum einen N_2O und zum anderen Stickstoff, welches auch durch die direkte Oxidation des vorhandenen Ammoniaks entsteht (Gleichung 7-13) [11,13,14].



2.3 Struktureigenschaften und Herstellung von kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

Zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden werden im LKW-Bereich vorwiegend NH_3 -SCR-Katalysatoren mit einer V_2O_5 - WO_3/TiO_2 -Beschichtung eingesetzt. Dabei handelt es sich bei V_2O_5 um die Aktivkomponente. Das Oxid TiO_2 wird als Substrat und WO_3 als Promoter verwendet. Hierbei bewirkt ein Promoter eine höhere Stabilität des Katalysators [11,15,16]. Aufgrund ihrer Giftigkeit ist der Einsatz von Vanadiumverbindungen sehr umstritten. Zudem findet die optimale Reduktion von NO_x nur in einem kleinen Temperaturfenster statt. Unterhalb von 300°C ist die Konvertierung unvollständig, oberhalb von 650°C ist das Katalysatorsystem thermisch instabil [64].

Die SCR-Katalysatoren im PKW-Bereich bestehen vorwiegend aus unterschiedlichen Metallkomponenten auf zeolithischen Systemen [12,13,17,18]. Eine allgemeine Summenformel der Zeolithe wird in Gleichung 14 dargestellt.



mit

M austauschbares Kation zum Ladungsausgleich mit der Wertigkeit n
m Anzahl der Wassermoleküle

Die primären Bausteine der Zeolithstruktur bestehen aus $\text{SiO}_{4/2}^-$ und $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern, die über ein Sauerstoffatom zu sekundären Bausteinen miteinander verknüpft sind. Diese Aluminosilikate verbinden sich zu einer dreidimensionalen Raumstruktur mit einer definierten Poren- und Hohlraumstruktur. Aufgrund der negativen Ladung der $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder befinden sich in den Hohlräumen des Zeolithgerüsts Kationen. Dabei wirken die Zeolithe als Träger für katalytisch aktive Metallkomponenten, wie Eisen- oder Kupferatome. Die besondere Eigenschaft der Eisen- und Kupferkatalysatoren beruht darauf, dass mit ihnen bei einem 1:1-Verhältnis von NO zu NO_2 (Gleichung 4) gute Aktivitätsgewinne erzielt werden können. Zudem besitzt ein zeolithischer SCR-Katalysator im Vergleich zum Vanadiumkatalysator die Eigenschaft eine höhere Ammoniakmenge zu speichern. Diese Speicherung hat den Vorteil, dass eine Überdosierung nicht direkt zu einem Ammoniakschlupf führt. Ein großer Teil des alltäglichen Fahrbetriebs spielt sich

unterhalb einer Abgastemperatur von 250°C ab (Abbildung 2) [7]. Abbildung 5 zeigt die Umsätze der ermittelten Stickoxide in Eisen- und Kupferkatalysatoren in An- und Abwesenheit von Stickstoffdioxid im Abgas.

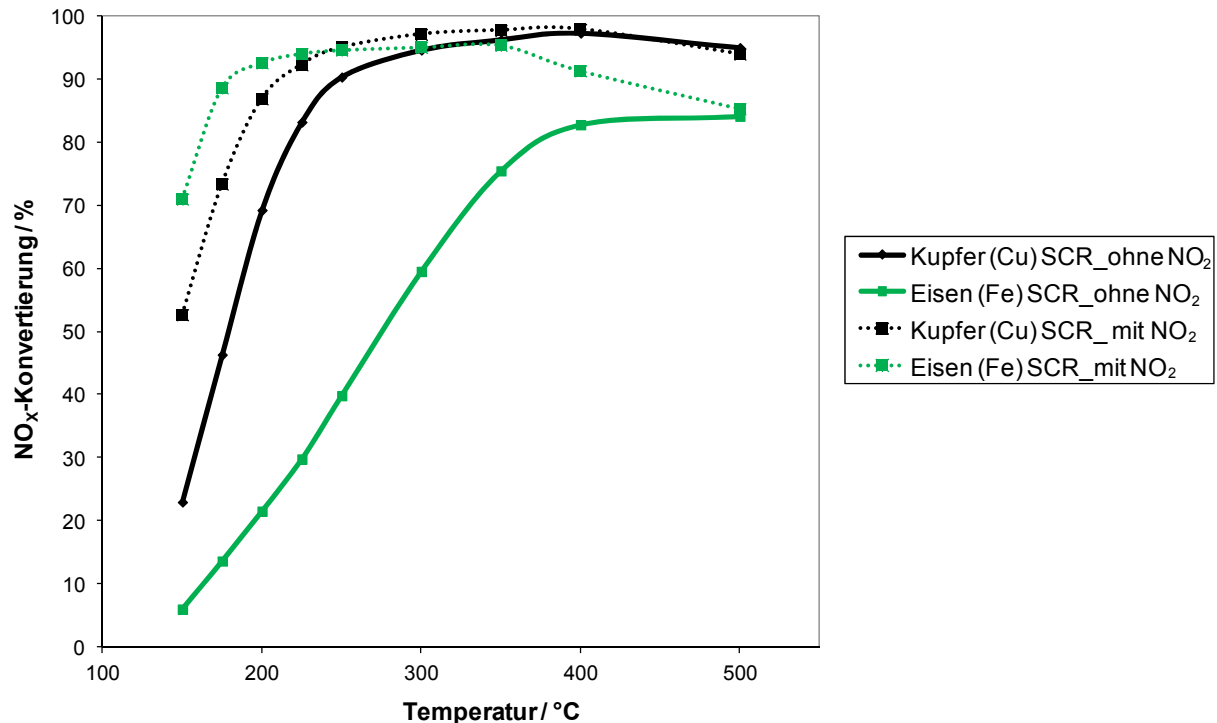


Abbildung 5: Katalytische SCR-Aktivität verschiedener Metallzeolithe, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0 bzw. NO:NO₂ = 1:1, RG = 60.000 h⁻¹

Auffällig ist die NO_x-Umsatzkurve von Eisenzeolith im Niedrigtemperaturbereich. Unterhalb von 250 °C erreicht der eisenhaltige SCR-Katalysator in Anwesenheit von NO₂ eine hohe NO_x-Konvertierung. Dies deutet darauf hin, dass ein SCR-Katalysator mit Eisen als aktiver Komponente stark vom NO₂-Anteil abhängig ist. Im Gegensatz zum Eisenzeolithen zeigt der Kupferzeolith diese starke NO₂-Abhängigkeit nicht. Eine hohe SCR-Aktivität ebenfalls in Abwesenheit von NO₂ wird mit einem kupferhaltigen SCR-Katalysator erzielt. Dieser reduziert bei 250 °C Abgastemperatur nahezu 90 % der Stickoxide. Dagegen setzt der eisenhaltige SCR-Katalysator unter diesen Randbedingungen nur 40 % um (Abbildung 5). Gerade im Fahrzeug ist diese Eigenschaft bedeutend, da im Niedrigtemperaturbereich über den vorgeschalteten Oxidationskatalysator ein NO₂-Anteil unter 50 % im Abgas vorliegen kann [7,19,20].

In der Literatur [21-26] wurde bereits eine Vielzahl verschiedener aktiver Kupferspezies in Zeolithen veröffentlicht. Hierbei wurde gezeigt, dass die Bindungszustände des Kupfers durch die unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Zeolithe beeinflusst

werden. Die Gruppe Kwak et al. [27] stellten einen kupferhaltigen Zeolith, Cu(II)-SSZ, durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Kupfernitratlösung her. Der entstandene kupferhaltige *Chabasit*-Zeolith wurde filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Im Gegensatz zu Kwak et al. stellten Zecchina et al. [28] Kupfer mit der Oxidationszahl 1, Cu(I)-ZSM-5, her. Hierbei wurde der Zeolith, H-ZSM-5, mit gasförmigen CuCl durch einen Austauschprozess umgesetzt. Wie in der Literatur beschrieben, hängt eine hohe NO_x-Konvertierung u. a. von der Auswahl der Aktivkomponente ab [22,23]. Es wurden Cu_xO_y [29], isolierte Cu⁺- und Cu²⁺-Ionen [11,30,31], sauerstoffverbrückte binukleare Kupferspezies Cu-O-Cu [32-34] publiziert, die in Cu-ZSM-5 [22,32,35-36], Cu-MOR [21,22], Cu-BEA [30,37-39] Cu-SSZ-13 [27,40] und Cu-SAPO [37,40-42] untersucht worden sind. In der Literatur [11,23,31] wird postuliert, dass Kupfer, entweder als Cu⁺ oder Cu²⁺ oder auch beides, notwendig ist, um NO zu aktivieren oder NO₂ zu bilden. In einem Großteil der Literaturquellen [11,22,45] wird Cu²⁺ als Aktivkomponente in der selektiven NO_x-Reduktion beschrieben. Jedoch gibt es auch Quellen [45-47], die lediglich die Anwesenheit von Cu⁺-Spezies als aktive Komponente darstellen. Gemäß Iwamoto et al. [48] findet der Abbau von Stickoxid NO durch Cu⁺-Spezies statt. Hierbei kann der Bindungszustand von Kupfer durch eine thermische Alterung oder durch eine SCR-Reaktion verändert werden. Zudem wird in der Literatur [22,23,27] beschrieben, dass die katalytische SCR-Aktivität ebenso von der Auswahl des Zeolithen und u. a. dessen Porengröße abhängt. Hierbei wird zwischen engporigen (~ 4 Å, 8er-Ring, z. B. *Chabasit*), mittelporigen (~ 6 Å, 10er-Ring, z. B. ZSM-5) und weitporigen (~ 8 Å, 12er-Ring, z. B. *beta*) Zeolithen unterschieden. Experimentelle Untersuchungen zeigen [27,31,40], dass kupferhaltige Zeolithe mit kleinen Poren eine höhere NO_x-Konvertierung und eine höhere thermische Stabilität aufweisen als mittelporige und weitporige Zeolithe.

2.4 Mechanismus der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

2.4.1 Reaktionsmechanismus mit Ammoniak

In den nachfolgenden Kapiteln wird das Hauptaugenmerk auf kupferhaltige Katalysatorsysteme gelegt. Bereits im Jahr 1986 spielte die Reduktion von Stickoxiden NO_x mit Kupferzeolithen für die Katalyse eine entscheidende Rolle. Hierbei beschrieben Iwamoto et al. [49-51] einen NO-Abbau durch Kohlenwasserstoff zu Stickstoff und Sauerstoff mit kupferhaltigen Zeolithen (Cu-ZSM-5) als Katalysator. Zudem sind zum Verständnis des Mechanismus der SCR-Reaktion von NO_x an kupferhaltigen Zeolithkatalysatoren zahlreiche Veröffentlichungen sowohl mit Ammoniak [11,14,38,52,53], Propan / Propen [29,35,37,54] als auch mit Alkohol [55] als Reduktionsmittel postuliert worden. Trotz dieser Veröffentlichungen ist der detaillierte Mechanismus der SCR-Reaktion noch nicht vollständig geklärt.

In der Literatur [11,14,38,52,53] werden die SCR-Reaktionen mit NO und Ammoniak erläutert. Dabei erfolgt als einer der ersten Schritte die Adsorption von NH_3 unter Bildung von NH_4^+ -Spezies an die Katalysatoroberfläche. NH_3 wird an brönstedaciden Stellen des Zeolithkatalysators und NO auf der aktiven Komponente Kupfer adsorbiert. Des Weiteren wird in der Literatur die katalytische Oxidation von NO zu NO_2 auf einem kupferhaltigen Zeolithen postuliert, wobei eine Redoxreaktion zwischen NO und Kupferionen stattfindet [11,14,38,52,53]. Die Nitroso-Zwischenverbindung am Katalysator wird durch den Sauerstoff zum reaktiveren Stickstoffdioxid NO_2 oxidiert, während NH_3 auf den Brönstedstellen des Zeolithkatalysators unter Bildung von NH_4^+ adsorbiert. Hierbei ist die Oxidation von NO zu NO_2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion [12,56,57]. In Abbildung 6 ist eine modellbasierte Adsorption des NO_2 an die Katalysatoroberfläche eines kupferhaltigen Zeolithen dargestellt [12,58-61].

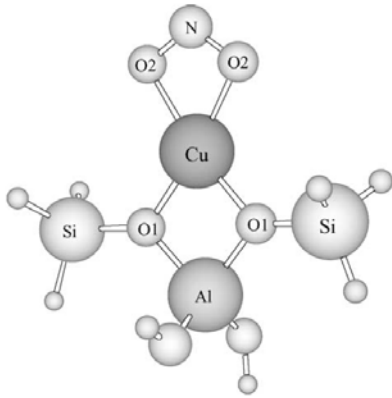


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer NO₂-Kupfer-Zeolithverbindung [58]

Dabei wurde auf Basis der elektronischen Eigenschaften die Bindung zwischen NO₂-Molekül und Kupfer mit Hilfe einer mathematischen Modellierung generiert [58,62]. Die Berechnungen von Sierraalta et al. [58] zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen den zwei Sauerstoffatomen von NO₂ mit dem Kupferatom stattfindet. Weitere Beiträge zu Reaktionsmechanismen mit Ammoniak können in [12,18,58] gefunden werden.

2.5 Aufbau des SCR-Systems im Fahrzeug

2.5.1 SCR-System im Unterboden

Ein komplettes SCR-System in einem 2.0 l TDI Dieselfahrzeug, wie u. a. im Passat eingesetzt, besteht aus der Abgasanlage, dem Reduktionsmitteltank, dem Dosiermodul, dem Mischer und der Software zur Adbluedosierung im Motorsteuergerät zusammen. Hierbei besteht das SCR-System aus einem Oxidationskatalysator, einem Dieselpartikelfilter und einem SCR-Katalysator. Die Eindosierung der Harnstoffwasserlösung als Reduktionsmittel findet zwischen dem Partikelfilter und dem SCR-Katalysator statt. Hierbei wird durch einen Mischer eine hohe NH_3 -Gleichverteilung erzielt. Durch die lange Wegstrecke zum SCR-Katalysator kühlt das Abgas ab, was zu einem späteren Erreichen der Anspringtemperatur im SCR-Katalysator führt. Jedoch ist durch zusätzliches Heizen ein schnelleres Erreichen der Betriebstemperatur möglich. In Abbildung 7 ist der Aufbau ein SCR-Systems aus einem 2.0 l TDI Passat schematisch dargestellt [7, 63].

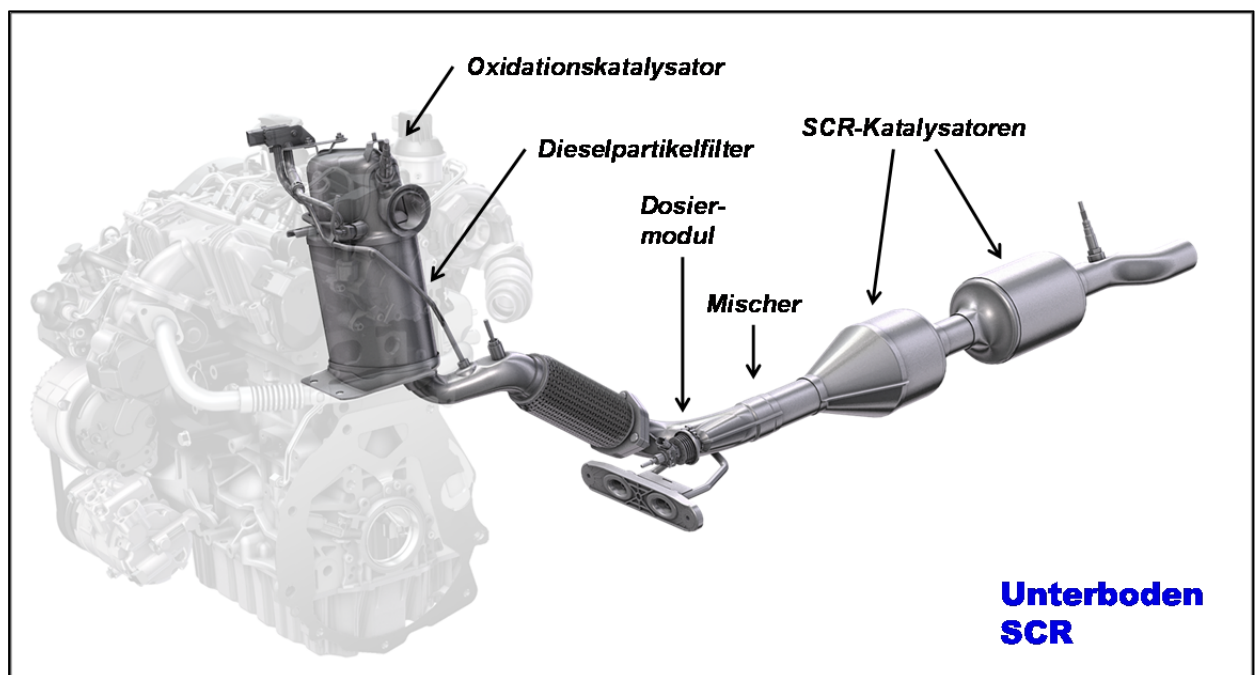
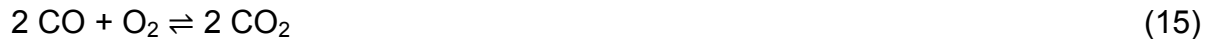


Abbildung 7: Aufbau einer SCR-Unterbodenanlage aus einem 2.0 l TDI Passat [7]

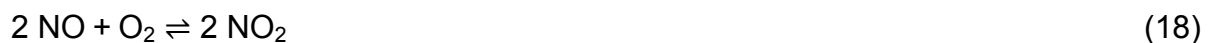
Die einzelnen Teilsysteme haben folgende Funktionen:

Oxidationskatalysator:

Der Einsatz des Oxidationskatalysators dient der Oxidation des Kohlenmonoxids (CO) sowie der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC) zu Wasser und Kohlendioxid (Gleichungen 15-17).



Eine weitere Funktion des motornahen Oxidationskatalysators wird für die Anhebung des NO₂-Anteils im Abgas benötigt [1]. Diese Erhöhung des NO₂-Anteils im vorgeschalteten Oxidationskatalysator auf 50 % führt zu einer Verbesserung der Gesamtaktivität eines SCR-Systems, wie in Gleichungen 4 und 18 dargestellt.



Dieselpartikelfilter:

Die Funktion des Dieselpartikelfilters ist, die Rußpartikel aus dem Abgasstrom zu entfernen. Die Kanäle sind wechselseitig in Einlass- und Auslassrichtung verschlossen, somit muss der Abgasstrom durch die porösen Wände aus Siliziumcarbid oder Aluminiumtitanat hindurchströmen. Beim Durchströmen der Filterwände bleiben die Rußpartikel zunächst an den Porenwänden im Inneren der Keramikwände hängen. Damit sich der Partikelfilter nicht mit Rußpartikeln zusetzt und in seiner Funktion beeinträchtigt wird, muss er regelmäßig regeneriert werden. Hierbei wird über den Druckverlust die aktuelle Beladung des Partikelfilters gemessen und beim Erreichen der maximalen Beladung die Regeneration durch innermotorische Maßnahmen gestartet.

SCR-Katalysator:

Die Position des SCR-Katalysators befindet sich bei heutigen Dieselfahrzeugen am Unterboden (Abbildung 7). Hier werden nach dem Mischer die SCR-Katalysatoren eingesetzt, die aus einem 3 und einem 6 Zoll Monolithen besteht. Die räumliche Trennung der beiden Katalysatoren führt zu einer verbesserten NH_3 -Gleichverteilung in dem nachgeschalteten Katalysator, wobei die Einschnürung mit der anschließenden Aufweitung des Abgasstroms im Verbindungsrohr zwischen den Monolithen verantwortlich ist. Der Aufbau des SCR-Katalysators besteht aus wabenförmigen Keramikkörpern, wie Cordierit. Das Cordierit ist ein keramisches Magnesium-Aluminium-Silikat-Metalloxid, das sich als monolithisches Substrat in der Abgasnachbehandlung bewährt hat. Für die selektive katalytische Reduktion von NO_x werden im PKW-Bereich bevorzugt Metallzeolithen eingesetzt. Hierbei ist es für die Auswahl eines SCR-Katalysators wichtig, dass eine hohe NO_x -Konvertierung auch unterhalb einer Abgastemperatur von 250 °C erreicht wird [7,63].

2.5.2 Motornahes SCR-System

In einen neu entwickelten modularen Dieselmotorkasten (MDB) von Volkswagen ist der SCR-beschichtete Dieselpartikelfilter (SDPF) im Abgasstrang motornah nach dem DOC angeordnet, welcher direkt hinter dem Turbolader verbaut ist. Im Gegensatz zu einem konventionellen SCR-Anlagensystem (Abbildung 7) werden hier zwei Systeme, die SCR-Beschichtung und der Dieselpartikelfilter, zu einer Einheit kombiniert. Die Funktionen der Stickoxidreduktion und die Rußpartikelfilterung aus dem Abgas werden in einem Bauteil vereint, indem die SCR-Beschichtung direkt auf dem Partikelfilter aufgebracht wird. Diese Variante bringt Vorteile mit sich. Zum einen kann eine motornah, kompakte Bauweise realisiert sowie Gewicht eingespart werden. Zum anderen bringt die kurze Wegstrecke des Abgases vom Motor zum SDPF einen geringeren Temperaturverlust der Abgase. Die Betriebstemperatur für die SCR-Reaktion wird somit schneller erreicht [8].

In Abbildung 8 ist eine motornaher Anordnung des SDPF-Katalysators in einem MDB-Motor schematisch dargestellt [8]. Ein SDPF-System besteht aus drei Funktionseinheiten: Oxidationskatalysator, Dieselpartikelfilter mit integrierter SCR-Beschichtung sowie einem Sperrkatalysator. Bei starken Lastwechseln, geringer Abgastemperatur oder einer Überdosierung des Reduktionsmittels kann ein Ammoniakslupf stattfinden. Die Aufgabe des Sperrkatalysators besteht darin diesen Ammoniakslupf hinter dem SDPF-Katalysator abzufangen. Das Dosiersystem der Reduktionslösung wird nicht wie bei dem in Abbildung 8 dargestellten SCR-Unterbodensystem zwischen Partikelfilter und SCR-Katalysator, sondern direkt nach dem Oxidationskatalysator angebracht. Bei dem SCR-beschichteten Partikelfilter befindet sich die kupferhaltige SCR-Beschichtung in den Poren des Filters.

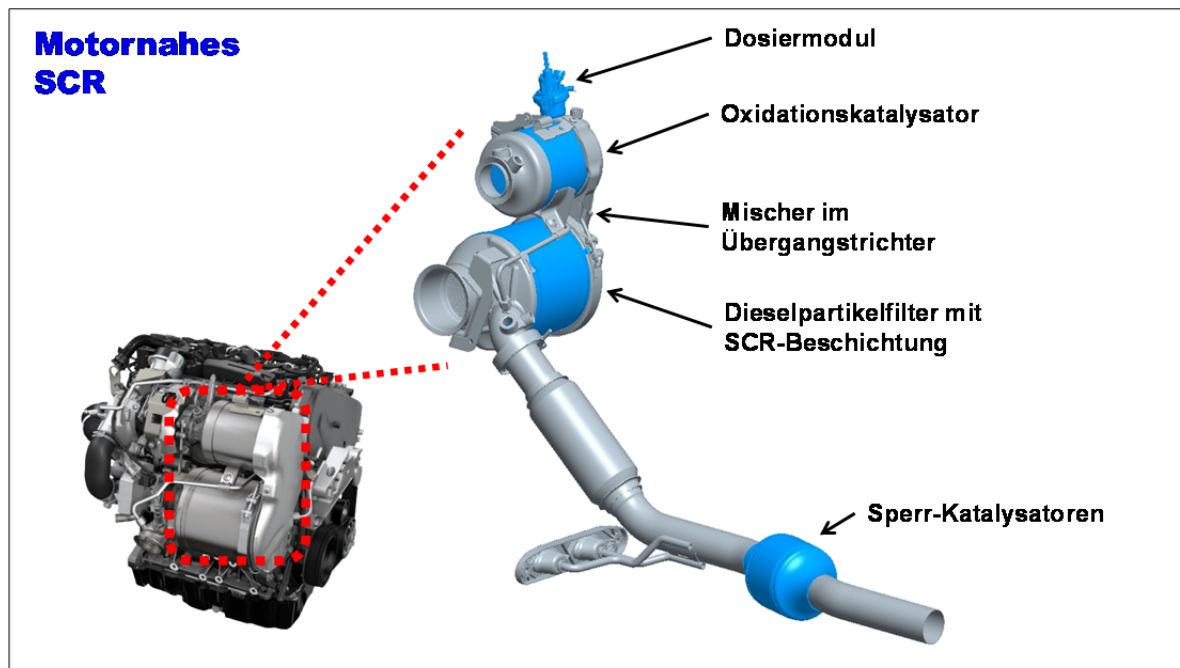


Abbildung 8: Aufbau einer motornahen SCR-Anlage aus einem MDB-Dieselmotor [8]

Die Kombination des SCR-Katalysators mit dem Dieselpartikelfilter bringt allerdings neue Herausforderungen mit sich. Die SCR-Beschichtung auf dem Partikelfilter ist im Gegensatz zur SCR-Beschichtung auf dem Durchflusssubstrat auf eine niedrigere Beschichtungsmenge begrenzt. Die Menge ist aufgrund der Abhängigkeit von der Porosität und Porendurchmesser des Partikelfilters bestimmt. Bei der Partikelfilterregeneration können während des Rußabbrands Werte im Bereich von 500 °C bis 800 °C erreicht werden. Somit muss die SCR-Beschichtung eine hohe Alterungsstabilität aufweisen.

In Abbildung 9 sind zur Übersicht die unterschiedlichen SCR-Katalysatortypen, mit einer SCR-Beschichtung auf einem Durchfluss- und auf einem Filtersubstrat, schematisch dargestellt.

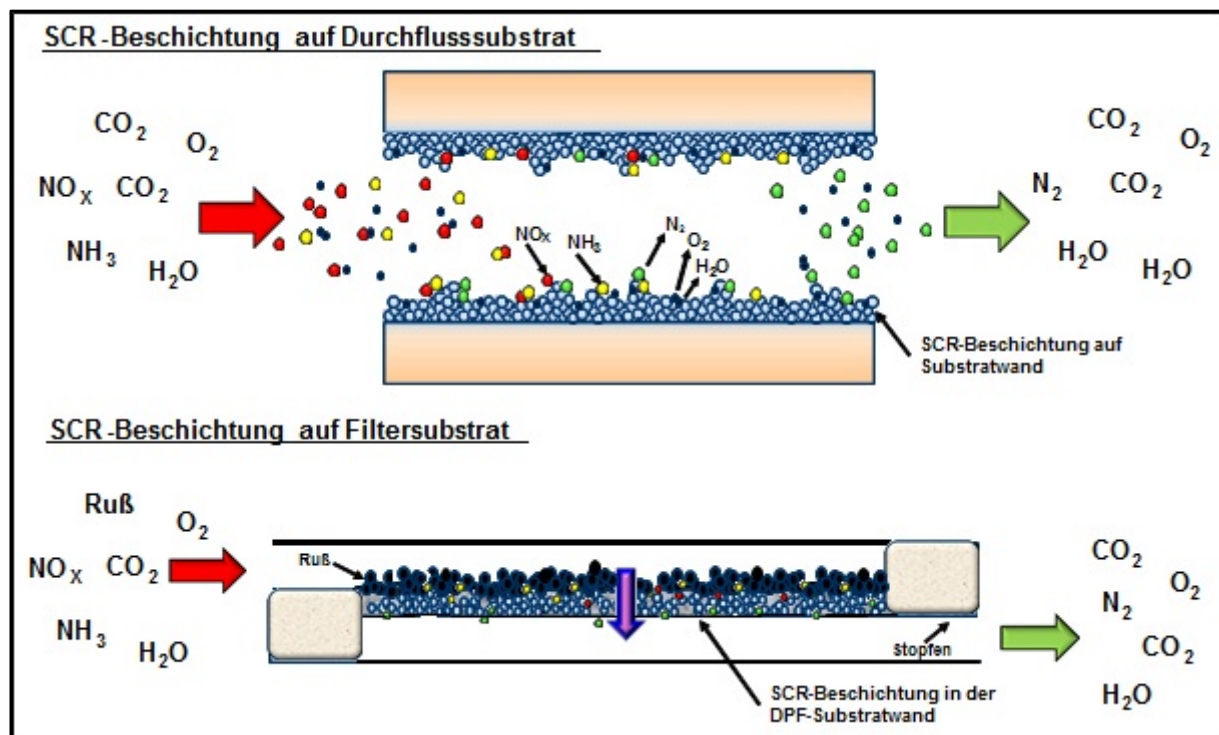


Abbildung 9: Schema eines SCR-Durchflusssubstrats und SDPF-Filtersubstrats sowie schematische Darstellung der SCR-Reaktion

Der SCR-beschichtete Dieselpartikelfilter besteht aus einem wabenförmigen Keramikkörper, der in parallel angeordnete, kleine Kanäle unterteilt ist. Die Kanäle sind wechselseitig verschlossen. Hierdurch ergeben sich die Einlass- und Auslasskanäle, die durch die Stopfen getrennt sind [3]. Der Dieselpartikelfilter besteht meist aus Siliziumcarbid SiC und aus Aluminiumtitanat Al_2TiO_3 . Zudem sollte der DPF bei geringem Katalysatorvolumen eine möglichst große Oberfläche für die katalytische SCR-Beschichtung zur Verfügung zu stellen. Die Systeme unterliegen hohen chemischen, mechanischen und thermischen Belastungen und müssen eine gute Filtration von Rußpartikeln bei einem geringen Abgasgegendruck gewährleisten. Hierbei ist der Abgasgegendruck von der Porosität, der Porengrößenverteilung des Partikelfilters und der SCR-Beschichtung auf dem Filter abhängig (Abbildung 10). Der Abgasgegendruck führt zu einer Erhöhung des Kraftstoffverbrauches sowie der CO_2 -Emission [1,8].

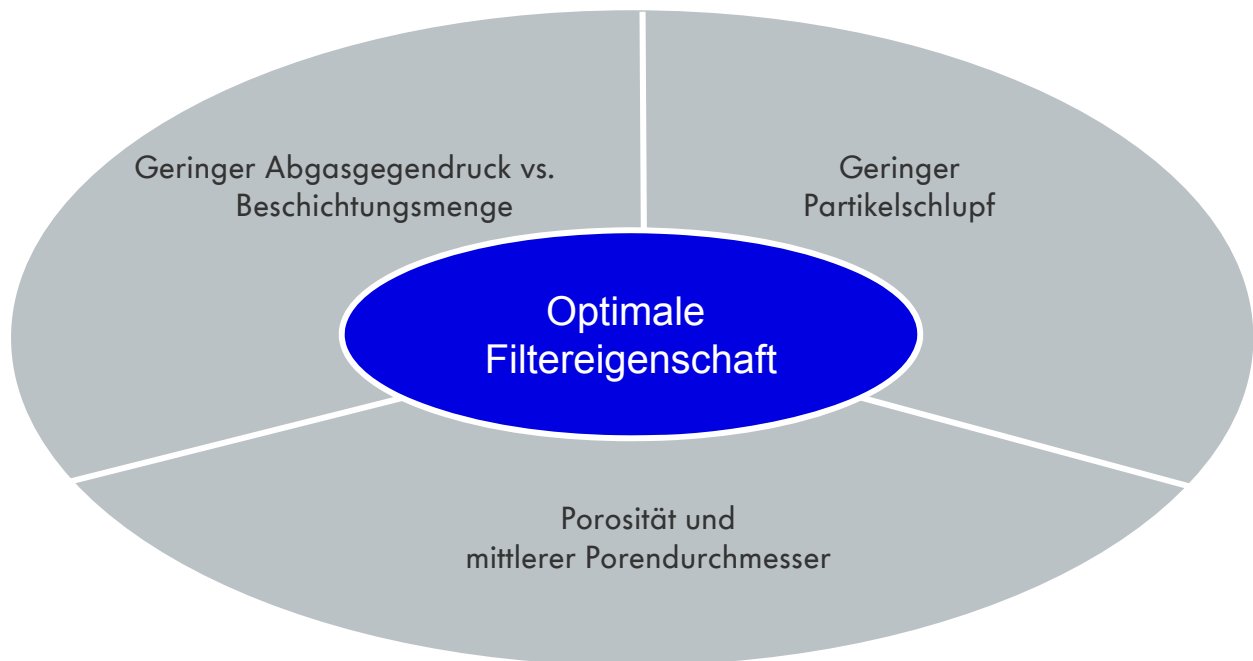


Abbildung 10: Erforderliche Eigenschaften eines Partikelfilters

Die nachfolgende Tabelle 2 stellt die Eigenschaften der SCR-Beschichtung auf einem Durchflusssubstrat und auf einem Filtersubstrat nochmals gegenüber:

Tabelle 2: Gegenüberstellung von SCR im Unterboden und motornah [64]

Lage des SCR-Systems	Unterboden	Motornah
Oxidationskatalysator-volumen	0,5 l (mit EM-Beschichtung)	1,4 l (mit EM-Beschichtung)
DPF-Volumen	3 l (mit EM-Beschichtung)	-
SDPF-Volumen	-	3 l (mit SCR-Beschichtung)
SCR-Volumen (UB)	3,7 l (mit SCR-Beschichtung)	1,5 l (Sperrkat mit SCR-Beschichtung)
SCR-Beschichtung	100 %	65 %

3 Charakterisierungsmethoden und Experimenteller Teil

Die vorliegenden Kapitel befassen sich mit den ausgewählten analytischen Methoden und mit unterschiedlichen Einflussgrößen zur Charakterisierung der SCR-Katalysatoren. Mit den Analysenmethoden sollen Aussagen über die Eigenschaften der SCR-Katalysatoren getroffen werden. Die Aktivität des SCR-Katalysators in der Abgasanlage wird durch unterschiedliche Betriebsbedingungen wie hohe Abgastemperaturen im Fahrzeug über die Laufzeit beeinflusst. Daher sollten die Katalysatoren u. a. thermisch stabil sein und eine hohe Aktivität zur Minimierung der Stickoxide besitzen. Zudem sollten die Katalysatoren säureunempfindlich und resistent gegenüber Vergiftungskomponenten sein. Ziel dieser Arbeit ist es, eine vielseitige Analysemethodik anzuwenden, die eine Bewertung der katalytischen Eigenschaft des SCR-Katalysators für die SCR-Reaktion erlaubt.

3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die qualitative Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung der eingesetzten SCR-Katalysatoren wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an einem MagiX PW 2540 Spektrometer der Fa. Philips durchgeführt. Dabei wird die SCR-Probe komplett mit dem Substrat mit hochenergetischen Elektronen beschossen, wodurch Elektronen aus dem Rumpf der Atome in der Probe herausgeschlagen werden. Die Valenzelektronen fallen in die entstandenen Löcher der inneren Schale. Die dabei entstehende Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung der Proben ist elementspezifisch. Somit kann jedem Element ein charakteristisches Röntgenemissionsspektrum zugeordnet werden. Anhand der gemessenen Fluoreszenzstrahlung ist ein Rückschluss auf die in der Probe vorhandenen Elemente möglich.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (REM/EDX)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop wurden hochauflösende Abbildungen der Oberflächenbeschaffenheit und Partikelgröße der SCR-Katalysatoren erzeugt. Hierfür wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) der Fa. Zeiss Typ Supra 40 VP Gemini verwendet. Die Beschleunigungsspannung bei Bildern und Spektren betrug 15 kV. Hierbei wurde vor der Untersuchung auf die SCR-Probe ein dünner Goldfilm aufgedampft, um eine Aufladungserscheinung durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Bei Bedarf wurde die Probe zudem vorab in einem Einbettmittel aus Harz fixiert, geschliffen und poliert. Die SCR-Probe wurde dann mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschossen. Das Ergebnis des REM-Mikroskops ist in Abbildung 11 und 12 dargestellt. Als Elektronenquelle wurde ein Wolframdraht verwendet. Die so reflektierten Primärelektronen und die emittierten Sekundärelektronen wurden mit einem Detektor aufgefangen und die Signale zu einem Bild zusammengesetzt. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop verfügt zusätzlich über einen EDX-Detektor der Marke Oxford INKA Energy. Bei der gekoppelten energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) handelt es sich um ein weiteres Verfahren, das zur Elementanalyse eingesetzt werden kann. Die EDX-Analyse ermöglichte die Bestimmung der Elementzusammensetzung (ab Element Bor) der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren. Ein Nebeneffekt des Elektronenbeschusses ist hierbei, dass die SCR-Probe dazu angeregt wird, Röntgenstrahlen zu emittieren. Da diese Strahlung elementspezifisch ist,

kann die Energie der Röntgenstrahlen zur Analyse der Elementzusammensetzung genutzt werden.

In den Abbildungen 11 und 12 sind Ausschnitte der SCR-Typen dargestellt, deren Struktur mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht wurde. Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass die SCR-Beschichtung in Abbildung 11 auf dem Durchflusssubstrat und in Abbildung 12 in den Poren des Filtersubstrates liegt.

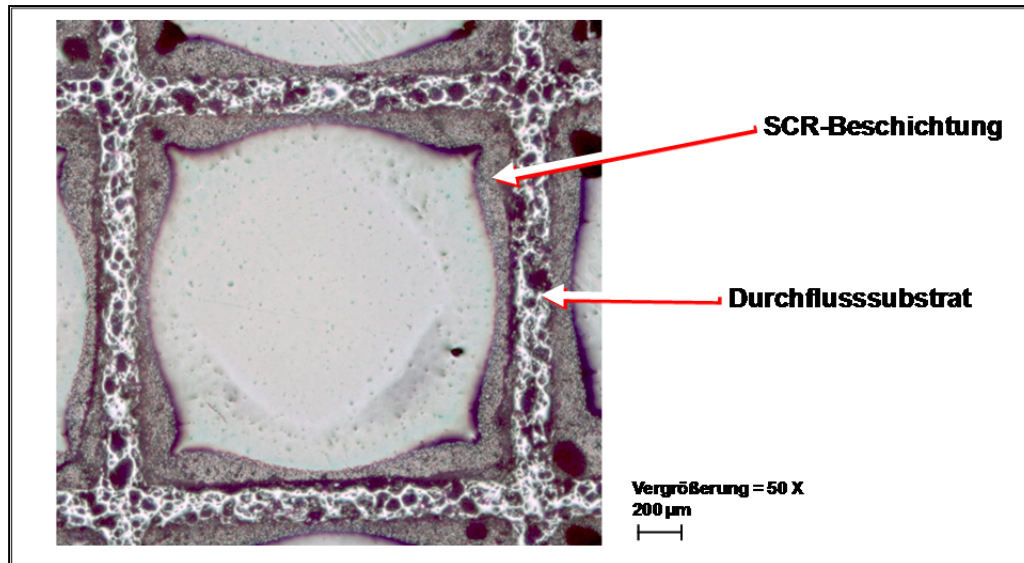


Abbildung 11: REM-Aufnahme eines SCR-Durchflusssubstrates

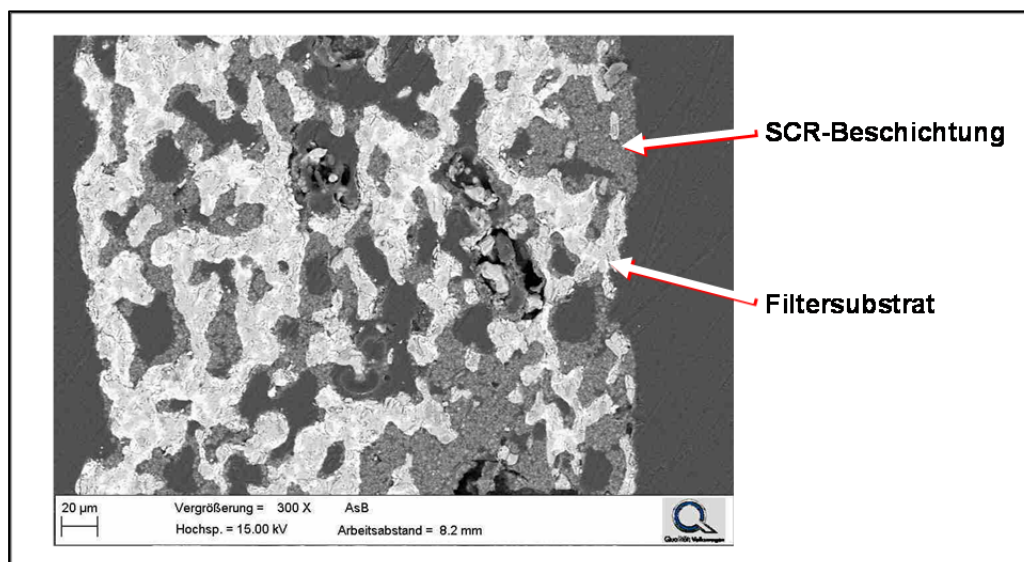


Abbildung 12: REM-Aufnahme eines SCR-beschichteten Partikelfilters

3.3 N₂-Physisorptionsmessung

Mittels N₂-Physisorptionsanalyse wurde für kupferhaltige SCR-Katalysatoren die Adsorptionsisotherme gemessen. Aus dieser lässt sich die spezifische Gesamtoberfläche eines Katalysators mit der Brunauer, Emmett und Teller (BET)-Methode [65] und die Porengrößenverteilung mittels der Horvath-Kawazoe-Methode [66,67] bestimmen. Die N₂-Physisorptionsmessungen wurden mit dem Sorptionsmessgerät „Accelerated Surface Area and Porosimetry System“ (ASAP) Typ 2020 der Fa. Micromeritics durchgeführt. Vor der Messung wurde etwa 1 g der gemörserten Katalysatorprobe in eine Messzelle gefüllt, bei 300 °C unter Vakuum für mindestens 12 Stunden ausgegast und anschließend der Analyse zugeführt. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden mit Stickstoff als Adsorbat bei seiner Siedetemperatur von 77 K in einem Bereich von $0,01 < p/p^0 < 1$ aufgenommen. Die BET-Theorie [65] geht von einer Mehrschichtenadsorption aus, wobei zunächst eine Monoschicht entsteht und anschließend eine weitere Schicht der Adsorbate entsteht. In höheren Adsorptionsschichten können die Adsorptionswärme und die Kondensationswärme des Stickstoffs gleichgesetzt werden. Zwischen den adsorbierten Teilchen treten dabei keinerlei Wechselwirkungen auf. Unter der genannten Modellvorstellung ergibt sich folgende linearisierte Isothermengleichung im p/p^0 -Bereich von 0,05 und 0,35 (Gleichungen 19 und 20).

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{V_{ads} \cdot \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (19)$$

$$y = a + b \cdot x \quad (20)$$

mit

p	N ₂ -Gleichgewichtsdruck auf die Oberfläche / bar
p ⁰	Sättigungsdampfdruck des N ₂ (p ⁰ = 1,013 bar) bei 77 K / bar
V _{ads}	Adsorbiertes N ₂ -Volumen, welches beim Gleichgewichtsdruck p adsorbiert wird / cm ³ · g ⁻¹
V _m	Adsorbiertes N ₂ -Volumen für eine Monolage / cm ³ · g ⁻¹
C	Temperaturabhängige stoffspezifische Konstante; enthält die Eigenschaften der Adsorptions- und Kondensationswärme

Trägt man das adsorbierte Volumen von Stickstoff als Funktion des Druckes im Gleichgewicht auf, so erhält man aus der Kombination von Steigung und y-Achsenabschnitt das adsorbierte Volumen V_m . Die spezifische Katalysatoroberfläche wird daraufhin mit folgender Gleichung berechnet:

$$S = N_A \cdot V_m \cdot a_m \cdot V_{\text{mol}}^{-1} \quad (21)$$

mit

S	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
N_A	Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
a_m	Platzbedarf des N_2 -Moleküls ($0,162 \text{ nm}^2$)
V_{mol}	molares N_2 -Volumen ($35 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Anhand des Kurvenverlaufs der Adsorptionsisothermen kann zwischen fünf Typenklassen gemäß der Nomenklatur der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) [66] unterschieden werden. Hierbei werden die Poren in ihrer Größe unterteilt. In Abbildung 13 sind zwei unterschiedliche Isothermen für mikroporöse und mesoporöse Systeme dargestellt.

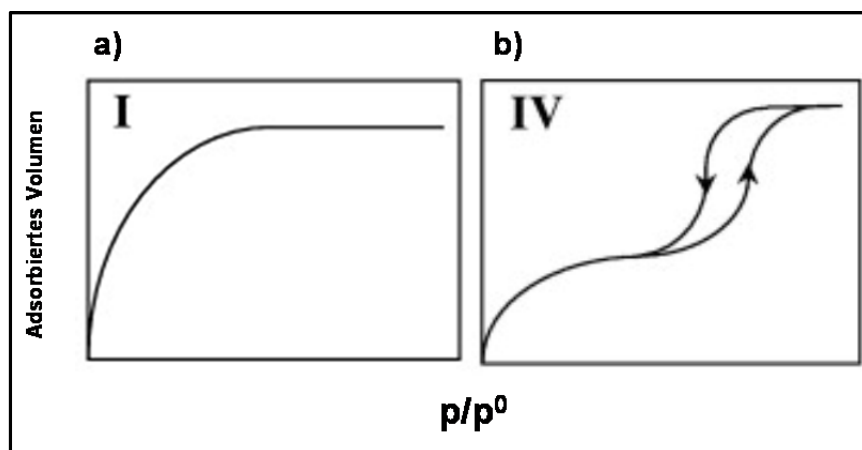


Abbildung 13: Adsorptionsisotherme nach IUPAC, a) für ein mikroporöses System, Typ I; b) für ein mesoporöses System, Typ IV [66]

Die Porengrößenverteilung eines mikroporösen Katalysators wurde mit der Methode von Horvath-Kawazoe bestimmt [66-68]. Hierbei geht die Horvath-Kawazoe-Theorie von der Änderung der Gibbs-Helmholtz-Energie $RT \cdot \ln(p/p^\circ)$ des Adsorptivs aus (Gleichung 22):

$$RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = B \cdot \left[-\left(\frac{\kappa}{l}\right)^4 + \left(\frac{\kappa}{l}\right)^{10} - \left(\frac{\kappa}{d-l}\right)^4 + \left(\frac{\kappa}{d-l}\right)^{10} \right] \quad (22)$$

mit

R	Gaskonstante (8,314 kJ·(K·kmol) ⁻¹)
B	Lennard-Jones-Konstante
κ	= 0,858·d/2; Distanz zwischen Adsorbat-Adsorbens-Atompaar / nm
d	Durchmesser eines Adsorbat-Adsorbens-Atompaares / nm
l	Abstand zweier gegenüberliegender Adsorbatatome in einer Mikropore / nm

Je nach Bindungsart und –stärke des Adsorbates unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Erfolgt die Bindung der Moleküle nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, so liegt die Physisorption vor. Die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften der freien Teilchen sowie der freien Oberfläche bleiben im Wesentlichen erhalten. Die Größenordnung der Adsorptionsenergie entspricht hierbei der Verdampfungswärme (< 50 kJ·mol⁻¹). Im Gegensatz dazu spricht man von Chemisorption, wenn sich die elektronische Struktur der freien Moleküle und der Katalysatoroberfläche bei der Adsorption signifikant verändert. Die beobachteten Adsorptionsenergien der Chemisorption sind größer als die der Physisorption (> 50 kJ·mol⁻¹) [3].

3.4 Chemisorptionsmessung

Durch die statische Chemisorption mit geeigneten Adsorbaten, wie NH_3 , können bei bekanntem Flächenbedarf des adsorbierten Teilchens die Oberfläche der katalytisch aktiven Komponente sowie die Acidität des Zeolithen bestimmt werden. Hierbei werden die adsorbierten Teilchen über eine chemische Bindung an die Katalysatoroberfläche gebunden.

Die Messungen zur Bestimmung der Acidität des Zeolithen wurden mit dem Chemisorptionsmessgerät „Accelerated Surface Area and Porosimetry System“ (ASAP) Typ 2020C der Fa. Micromeritics durchgeführt. Die Vorbereitung und die Vorkonditionierung der SCR-Katalysatoren erfolgten unter den in Tabelle 3 beschriebenen Bedingungen. Hierbei wurde 1 g Probenmenge in den Probenbehälter, bestehend aus einem Quarzglasreaktor, gefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Die Chemisorptionsanalyse erfolgte nach dem statisch-volumetrischen Prinzip. Die Probe wurde zunächst unter Heliumatmosphäre 30 min lang auf 500 °C ausgeheizt und dann unter Vakuum evakuiert. Anschließend wurde die Probe mit dem Adsorbat Ammoniak NH_3 untersucht [66].

Tabelle 3: Versuchsprogramm Chemisorption

Vorgang	Gas	Temperatur / °C	Dauer / min
Flow	He	550	240
Flow	He	40	10
Flow	He	500	30
Evakuierung	-	500	120
Evakuierung	-	250	30
Analyse	Adsorbat NH_3	250	-
Evakuierung	He	40	10

Nach der Analyse wurde die Gasmessreihe nach erneuter Evakuierung wiederholt, um den irreversiblen Anteil nach Abzug des ersten reversiblen Anteils zu bestimmen. Hierbei wird aus der Differenz der ersten Adsorptionsisotherme (Physisorption + Chemisorption) zur zweiten Adsorptionsisotherme (Physisorption) der chemisorbierte Anteil V_{Chem} als Funktion des Gleichgewichtsdrucks p bestimmt (Abbildung 14).

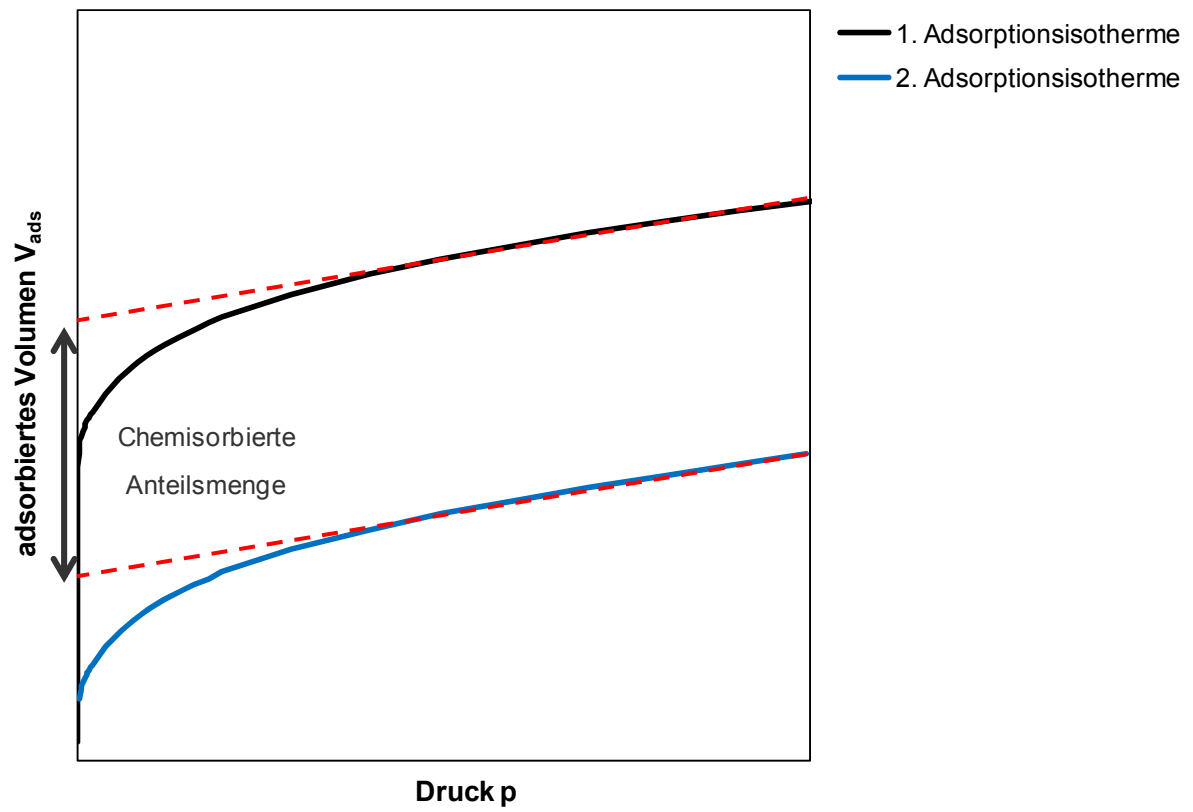


Abbildung 14: Schematische Ermittlung der chemisorbierten NH_3 -Menge [66]

3.5 Röntgenbeugung (XRD)

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Kristallstrukturbestimmung der SCR-Katalysatoren die Röntgenbeugung (engl.: X-Ray diffraction, Abk. XRD) eingesetzt. Dazu wurde ein Pananalytical-DIFFRAKTOMETER mit der monochromatischen Röntgenstrahlung (Cu K_{α}) mit $U = 40 \text{ kV}$ und $I = 40 \text{ mA}$ betrieben. Die Proben wurden mit einem Beugungswinkelbereich von $5^{\circ} \leq 2\theta < 80^{\circ}$, einer Schrittweite von $0,0131^{\circ}$ und einer Schrittdauer von 10 s vermessen. Dabei wurden die SCR-Katalysatoren auf flache Probenträger gepresst.

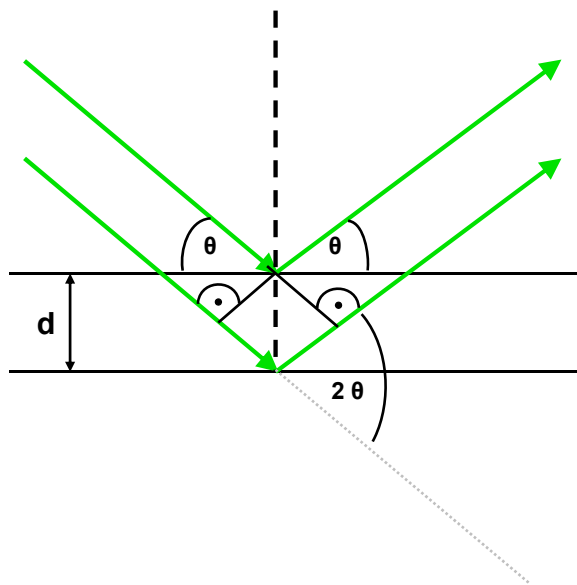


Abbildung 15: Schematischer Vorgang einer Röntgenbeugung

Die monochromatische Röntgenstrahlung (Primärstrahl) trifft mit einem ganz bestimmten Einfallswinkel θ auf eine Gitterebene. Ein Teil der Strahlung wird gebeugt, wobei der abgelenkte Strahl (Sekundärstrahl) denselben Winkel wie der Primärstrahl besitzt (Abbildung 15). Für den Abstand zwischen den Gitterebenen gilt die Bragg-Bedingung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (23)$$

mit

n	natürliche Zahl
λ	Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls
d	Abstand der benachbarten Gitterebenen
θ	Beugungswinkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene

Durch die Wellenlänge (λ) sind die Entstehung, Messung, Variationen und Eigenschaften der Röntgenstrahlung miteinander verbunden. Der Gitterebenenabstand (d) ist kennzeichnend für die bestehende Kristallstruktur. Durch Beugung der Röntgenstrahlen an den Atomen einer Kristallstruktur entsteht für jede kristalline Verbindung ein charakteristisches Beugungsdiagramm. Durch den Vergleich der gemessenen Beugungsdiagramme mit den Beugungsdiagrammen bekannter Verbindungen können die Kristallstrukturen der untersuchten Katalysatoren analysiert und aufgeklärt werden. Für weitere Informationen sei auf diverse Literaturquellen verwiesen [69,70]. Um den thermischen und chemischen Einfluss der kristallinen Phasen von SCR-Katalysatoren in einfacher Weise beurteilen zu können, wurde aus den Intensitätszählraten der reflektierenden SCR-Beschichtung mit denen des Substratreflexes ins Verhältnis gesetzt. Die Datenanalyse erfolgte mit der Software HighScore Plus (Version 3.0.4) und mit Hilfe der ICSD-Datenbank.

3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde zur Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung sowie des Bindungszustandes des Kupfers auf der Katalysatoroberfläche durchgeführt. Je nach Anregungsart kann das Auftreten von Photo- und Augerelektronen gleichzeitig erfolgen (Abbildung 16). Die Kombination aus beiden Elektronenzuständen bietet bei der Oberflächenanalyse zusätzliche Informationen. Die Photoelektronenspektroskopie wurde mit dem Spektrometer SSX 100 ESCA Spectrometer der Fa. Surface Science Laboratories Inc. durchgeführt. Das Grundprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Prozess. Dabei dringt ein Photon mit der Energie $h\nu$ in die Oberfläche der zu untersuchenden Probe ein. Dazu muss die Anregung mit Photonenenergien größer als die Austrittsarbeit ϕ sein: $h\nu \gg \phi$. Ein Rumpfelektron mit der Bindungsenergie E_B nimmt diese Energie auf und kann die Oberfläche mit der kinetischen Energie E_{kin} verlassen. Die kinetische Energie steht über die Anregungsenergie der Strahlungsquelle mit der jeweiligen Bindungsenergie des Atoms im Zusammenhang. Das Prinzip lässt sich mit der Gleichung 24 ausdrücken:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (24)$$

mit

E_{kin}	kinetische Energie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
ν	Lichtfrequenz
E_B	Bindungsenergie
Φ	Austrittsarbeit

Im Allgemeinen gibt es zwei Bereiche, in denen die Photoelektronenspektroskopie angewendet wird. Diese beiden hängen von den Anregungsquellen ab, die routinemäßig benutzt werden. Im ersten Energiebereich werden Gasentladungslampen, u. a. He-Gas, genutzt. Diese Photonen regen statt der kernnahen Orbitale die Valenzorbitale aufgrund ihrer geringen Energie an. Man spricht bei diesem Prozess von UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Im zweiten Energiebereich werden die Rumpfelektronen durch Al- K_{α} -Röntgenstrahlung mit 1486,6 eV angeregt. Man spricht bei diesem Prozess von der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray

Photoelectron Spectroscopy = XPS) bzw. auch von der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis = XPS). Durch diesen Photoemissionsprozess werden zudem Informationen pro Minute aus den ersten 3 nm der Probe erhalten. Es kann zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung aller Elemente, ausgenommen Wasserstoff und Helium, durchgeführt werden. Neben der Identifizierung der chemischen Zusammensetzung kann durch die Bestimmung der genauen Bindungsenergien eine Aussage über die Oxidationsstufen der Elemente getroffen werden.

Im Folgenden ist der Photoelektronen- (Abbildung 16a)) sowie der Augerprozess (Abbildung 16b)) schematisch dargestellt. Bei dem Augerprozess wird das entstehende Loch durch ein Elektron aus einem darüber liegenden Energieniveau aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann ihrerseits in Form von Röntgenfluoreszenz oder durch Emission eines Augerelektrons abgegeben werden. Findet ein Übergang in der Probenoberflächenschicht statt, kann die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons gemessen werden [71,72].

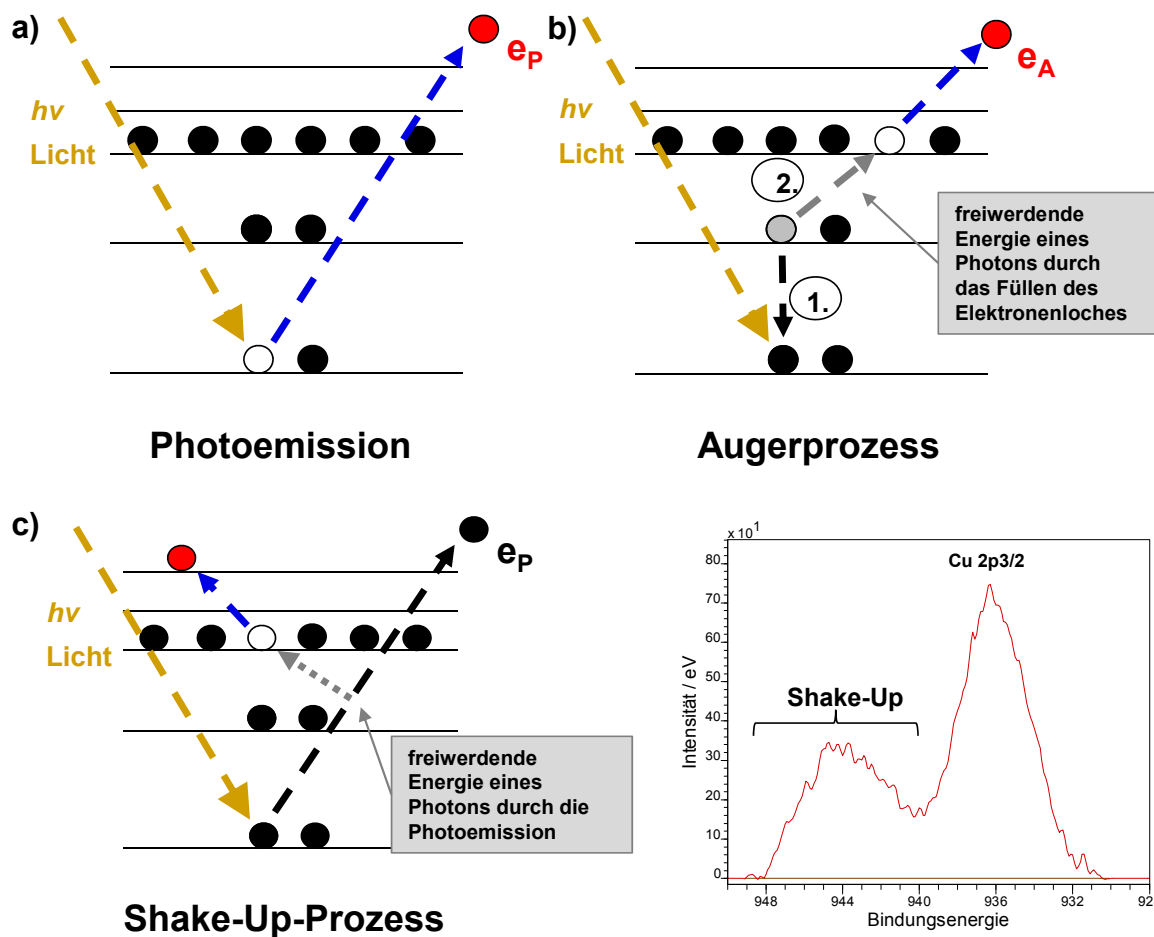


Abbildung 16: a) Photoemission, b) Auger- und c) Shake-Up-Prozess von Cu(II)-Ionen

Als weiterer Sekundärprozess kann bei der Photoelektronenemission ein sogenannter Shake-Up-Prozess stattfinden (Abbildung 16c)). Bei diesem Prozess wird ein Teil der freiwerdenden Energie des Photoelektrons an ein Elektron eines darüber liegenden Energieniveaus übertragen. Dieses Elektron wird anschließend in einen höheren Zustand befördert. Das breite Shake-Up-Signal vom paramagnetischen Cu(II) liegt bei 942 – 943 eV und kann von Photoelektronen kommen, die durch inelastische Streuung Energie (7-9 eV) an Valenzelektronen verlieren. Das diamagnetische Cu(I)-Ion weist kein Shake-Up-Signal auf. Die Intensität der Shake-Up-Signale hängt somit von der Bindungsart ab und ermöglicht die Bestimmung der Oxidationsstufe. In der Arbeit wurden die Daten mit der Software CasaXPS (Version 2.3.15) ausgewertet. Es erfolgte ein Untergrundabzug nach dem Shirley-Modell. Um Aufladungseffekte zu berücksichtigen, wurde die C 1s-Linie auf 285,0 eV [73-75] gesetzt [73-75].

3.6.1 Augerparameter

Ein weiterer möglicher Auswerteparameter, um mittels der Photoelektronenspektroskopie chemische Bindungen zu untersuchen, ist die Verwendung des sogenannten Augerparameters α' [23,76,77]. Der Augerparameter ist als Summe der kinetischen Energie der Augerlinie und der Bindungsenergie der Photoemissionslinie definiert. Diese charakteristische Größe α' , die unabhängig von der Anregungsenergie ist, wird mittels folgender Gleichung 25 ermittelt:

$$\alpha' = E_{\text{kin}}(K_1L_2L_3) + E_B(L) \quad (25)$$

$E_{\text{kin}}(K_1L_2L_3)$ kinetische Energie des Augerübergangs L_3 durch das Füllen eines Lochs in der K_1 -Schale mit ein Elektron aus der L_2 -Schale

$E_B(L)$ Bindungsenergie des aus der Schale detektierten Photoelektrons

Die verschiedenen Positionen des Augerparameters α' des Kupfers ergeben sich aus den Auger- und Photoelektronenprozess (Abbildung 16). [23,76,77]. In Tabelle 4 sind die Augerparameter α' zusammengefasst, die für die in dieser Arbeit untersuchten SCR-Katalysatoren von Bedeutung sind.

Tabelle 4: Bindungsenergie und Augerparameter von Cu(0), Cu(I) und Cu(II) [23,78]

	BE / eV	α' / eV
Cu(0)	931,0 – 933,0	1846,0 – 1849,0
Cu(I)	932,0 – 935,0	1846,0 – 1849,0
Cu(II)	935,0 – 937,0	1849,0 – 1851,0

Die kombinierte Photoelektronen- und Augerelektronenanalyse kann eine Differenzierung der Zustände von Cu-Atomen ermöglichen. Die Einführung des „chemical state“ Konzepts durch Wagner [79] brachte einen erheblichen Fortschritt für die XPS-Methodik. Graphische Darstellungen des modifizierten Augerparameters α' im sogenannten Wagner-Plot erlauben es ohne größeren Aufwand, sehr ähnliche Verbindungen voneinander zu trennen [80,81].

Wie in einer Arbeit von Grünert [23] publiziert, lassen sich Änderungen der Bindungszustände des Kupfers sehr gut über die Bindungsenergien und kinetische Energien der Elektronen in den Cu 2p-Spektren verfolgen. In der Literatur werden verschiedene mögliche Bindungszustände des Kupfers in einem Zeolithkatalysator beobachtet. In Abbildung 17 ist ein Wagner-Plot gemäß einer Arbeit von Grünert [23] dargestellt, der zur Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit verwendet wurde.

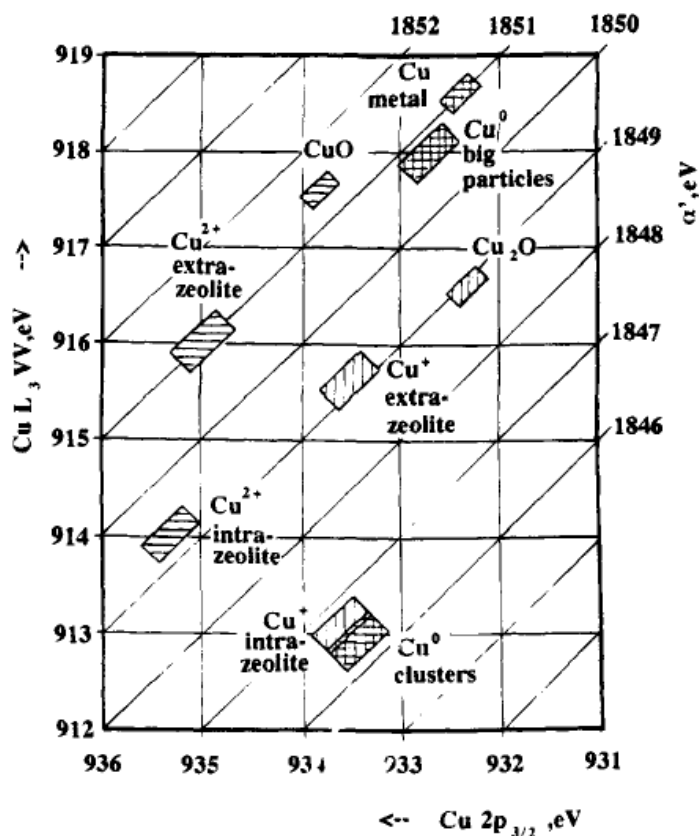


Abbildung 17: Wagner-Plot von Cu-ZSM-5 [23]

Hierbei werden die Daten der kinetischen Energie des Augerübergangs, des Augerparameters α' gegen die der Bindungsenergie von Cu 2p_{3/2} aufgetragen. Die Darstellung zeigt unterschiedliche schraffierte Kästchen, denen verschiedene Bindungszustände des Kupfers zugeordnet werden können. In dieser Arbeit wird bei der Interpretation der XPS-Untersuchungen auf die Kupferkomponenten Cu(0), Cu(I) und Cu(II) eingegangen.

3.7 Modellgasuntersuchung

Die Nutzung der Modellgasuntersuchung zur Charakterisierung des SCR-Katalysators erlaubt eine Vielzahl an Untersuchungen hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität des NO_x -Umsatzes. Die Einstellung des Modellgasgemisches, wie es in der Abgasanlage im Dieselfahrzeug vorliegt, kann dabei definiert werden. Ziel der Untersuchungen war es, die Reduktion der Stickoxide in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussgrößen, wie der thermischen Alterung und der Raumgeschwindigkeit, zu bewerten. Die Probengröße eines SCR-Katalysators betrug 1 x 3 Zoll, wohingegen die Größe eines SCR-beschichteten Partikelfilters 1 x 5,5 Zoll betrug. Zunächst wird auf die allgemeine Messprozedur und die dabei einzuhaltenden Randbedingungen eingegangen. Anschließend wird die Auswertung der erhaltenen Messwerte erläutert.

Die Modellgasanlage besteht aus einer Gasmischeinheit, einem Reaktor und der Analyseeinheit (Abbildung 18). Der Reaktor, der aus Edelstahl besteht, hat einen Außendurchmesser von ca. 1,2 Zoll und eine Länge von 6 Zoll. Mit einem Dreiwegeventil konnten die Eduktgase vor dem Reaktor über ein Bypassweg geleitet werden. Zur Charakterisierung hinsichtlich der katalytischen NO_x -Aktivität wurden die synthetischen Gase im Stationärbetrieb, wie in der folgenden Tabelle 5 dargestellt, untersucht.

Tabelle 5: Parameter für die Modellgasuntersuchung

Modellgas	1	2	3
N_2	Rest	Rest	Rest
O_2	10 %	10 %	10 %
CO_2	8 %	8 %	8 %
NO	(500 – x) ppm	(500 – x) ppm	0 ppm
NO_2	x ppm	x ppm	0 ppm
NH_3	0 ppm	750 ppm	0 ppm
CO	350 ppm	350 ppm	350 ppm
H_2O	5 %	5 %	5 %

Das NO_2/NO_x -Verhältnis wurde über die Variable x variiert. Alle Gaskomponenten wurden mittels eines Massendurchflussreglers vor Beginn eines jeden Versuchs ermittelt und anschließend über die Probe zur Analytik geleitet. Hierbei werden die

reaktiven Gase über beheizte Leitungen geführt, um Kondensation zu vermeiden. Die Konzentrationszusammensetzung der Gaskomponenten ist im Anhang 10.4 (Tabelle 44) aufgelistet. Die Messungen erfolgten bei Raumgeschwindigkeiten zwischen 30.000 h^{-1} und 90.000 h^{-1} und bei verschiedenen Temperaturstufen zwischen 150 °C und 550 °C . Diese Stufen wurden bei jeder Untersuchung in absteigender Reihenfolge durchgeführt. Die Untersuchung zur Ermittlung der NO_x -Konvertierung des SCR-Katalysators wurde mit Hilfe eines SESAM-Abgasanalyse-Systems (System for Emission Sampling and Measurement) der Fa. AVL durchgeführt. Es besteht die Möglichkeit, den Gehalt von bis zu 25 Abgaskomponenten im Sekundentakt simultan zu analysieren. Das SESAM-Abgasanalyse-System beruht auf dem Prinzip der Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie. In der Anlage befinden sich zusätzlich ein Sauerstoffanalysator und ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Messung von Kohlenwasserstoffen. Ein Fließbild der Modellgasanlage ist in Abbildung 18 dargestellt.

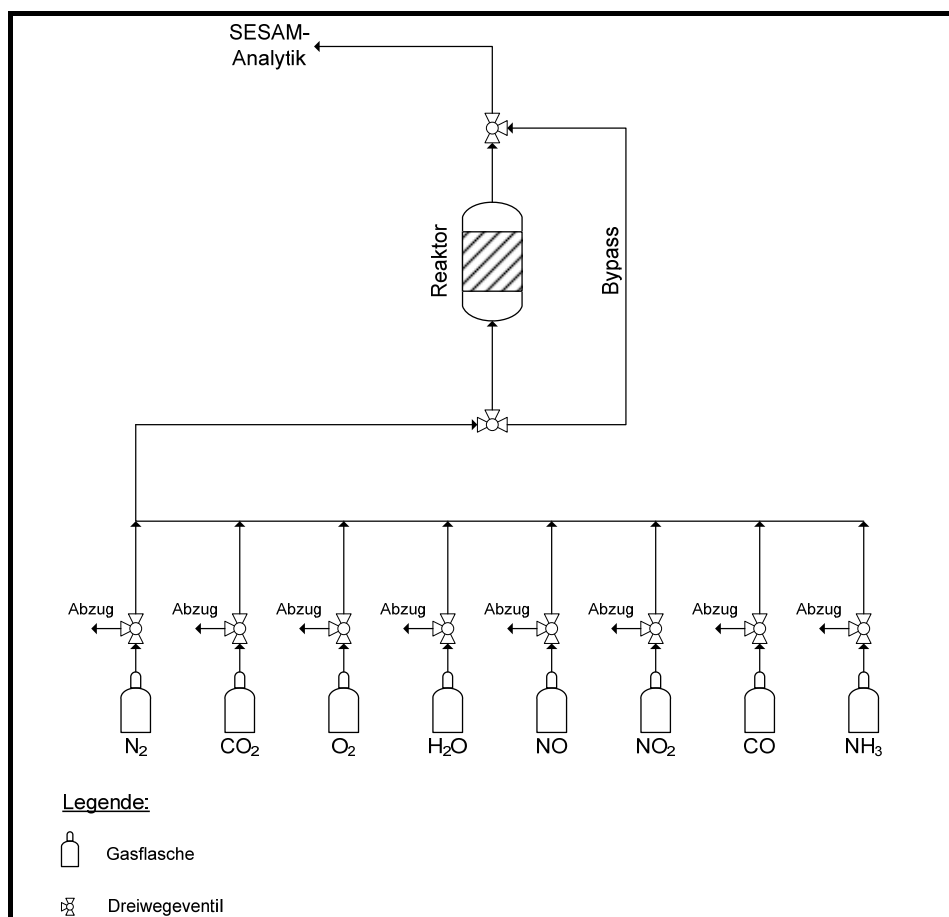


Abbildung 18: Vereinfachtes Fließbild der Modellgasanlage

3.7.1 SCR-Aktivitätsmessung

Um die verschiedenen Proben miteinander vergleichen zu können, wurden alle SCR-Katalysatoren nach folgendem Messablauf getestet: Die Modellgaszusammensetzungen [1] [2] [3] sind in Tabelle 5 aufgelistet. Vor jeder Messung wurde die SCR-Probe zunächst bei 500 °C für 2 Minuten mit dem Feedgas [3] ausgeheizt und danach thermisch auf der gewünschten Temperaturstufe konditioniert. Nach Einstellung einer konstanten Reaktionstemperatur wurde die Gaszusammensetzung [1] zugeführt, bis die Konzentrationen der Gase wiederum ein konstantes Niveau erreichten. Die selektive katalytische Reaktionsphase [2] beginnt mit dem Zuschalten von Ammoniak NH_3 . Diese Phase wurde beendet, sobald ein Ammoniakdurchbruch von 20 ppm hinter dem Reaktor messbar war. In der letzten Phase, der sogenannten Desorptionsphase, erfolgte ein Ausheizen der SCR-Probe mit dem Feedgas [3] bei 500 °C. Die Gaskonzentrationen sowie die Temperaturen vor und hinter dem Reaktor wurden während der Messung stets aufgezeichnet. In Abbildung 19 ist exemplarisch ein Ausschnitt aus der Reaktionsphase und Desorptionsphase bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C dargestellt.

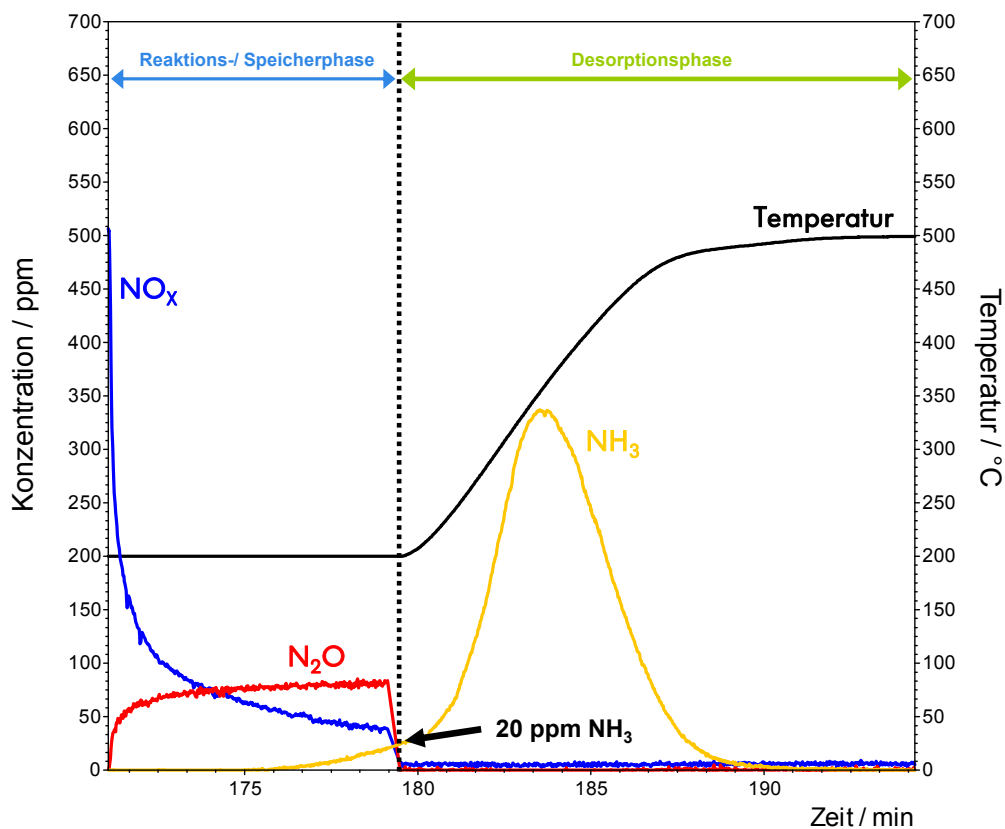


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Reaktionsphase und Desorptionsphase bei 200 °C

3.7.2 NH₃-Speicher und NH₃-Oxidation

Ein zeolithischer SCR-Katalysator besitzt die Fähigkeit Ammoniak zu speichern, wie in Abschnitt 2.3 dargestellt. Jedoch ist das NH₃-Speichervermögen von der Temperatur des Katalysators abhängig. Bei steigender Temperatur verliert der SCR-Katalysator an Speicherfähigkeit. Die NH₃-Speicherkapazität eines SCR-Katalysators bringt den Vorteil mit sich, dass bei einer kurzzeitig niedrigeren Ammoniakdosierung mit dem gespeicherten Ammoniak weiterhin eine NO_x-Konvertierung abläuft. Zur Charakterisierung der NH₃-Oxidation als weiterer Nebenreaktion wurde der SCR-Katalysator entsprechend der SCR-Modellgasbedingung getestet. Bei der Überprüfung, ob Ammoniak schon in der Gasphase oder katalytisch oxidiert wird, wurden Untersuchungen in An- und Abwesenheit von Sauerstoff im Gasgemisch durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass durch das sauerstoffreiche Medium die Oxidation in der Gasphase stattfindet. Diese Messergebnisse sind im Anhang 10.4 (Abbildung 114 und 115) dargestellt. Die Untersuchung wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ durchgeführt. Aus der Berechnung der theoretischen (Gleichungen 26 und 27) und desorbierten NH₃-Menge können Rückschlüsse auf die NH₃-Oxidation gezogen werden. Der theoretische NH₃-Speicher auf dem SCR-Katalysator wurde aus der Massenbilanz in der Reaktionsphase berechnet und der desorbierte NH₃-Speicher aus der Desorptionsphase. Die Bestimmung der desorbierten NH₃-Menge in der Desorptionsphase findet in der Ausheizphase bei 500 °C statt (Abbildung 19). Dabei wird über den NH₃-Desorptionspeak integriert. Für die Berechnung der theoretischen NH₃-Menge in der Reaktionsphase wurden die Gleichungen 26 und 27 unter Annahme von Gleichung 4 verwendet.

$$[\text{NH}_3]_{\text{Speicher}}^t = [\text{NH}_3]_{\text{vKat}}^t - [\text{NH}_3]_{\text{nKat}}^t - ([\text{NO}_x]_{\text{vKat}}^t - [\text{NO}_x]_{\text{nKat}}^t) / \text{ppm} \quad (26)$$

$$n[\text{NH}_3]_{\text{Speicher}} = [\text{NH}_3]_{\text{Speicher}}^t \times \frac{\dot{V}}{V_{\text{Mol}}} \times (t_n - t_{n-1}) / \text{mol} \quad (27)$$

Durch Summieren der Einzelwerte von $t = 0$ bis $t = n$ ergibt sich für jeden Zeitpunkt ein Wert für die theoretisch gespeicherte NH₃-Menge. Die Differenz der beiden NH₃-Mengen wird auf eine NH₃-Oxidation auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt.

3.7.3 Vergiftungskomponenten des SCR-Katalysators

Eine Schwefelvergiftung des SCR-Katalysators entsteht durch die im schwefelhaltigen Dieselkraftstoff ($> 10 \text{ ppm}$) [1] und im Motoröl vorliegenden Schwefelkomponenten. Dieser lagert sich in Form von Sulfaten auf der SCR-Beschichtung ab und besetzt somit die aktive Komponente. Die Verschwefelung von SCR-Katalysator mit 20 ppm SO_2 wurde in einem $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch bei 200°C durchgeführt, solange bis der Katalysator mit $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Katalysatorvolumen beladen war. Diese Menge an Schwefelbelastung entspricht einem Fahrzeug mit schwefelhaltigen Kraftstoff (2.000 ppm Schwefel) mit einem durchschnittlichen Verbrauch von 6 Liter pro 1.000 km sowie einer Laufleistung von 150.000 km. Mit einer Entschwefelung soll die Ablagerung von Schwefel wieder rückgängig gemacht werden. Hierzu wird der Katalysator bei hoher Temperatur ausgeheizt. Um anschließend die Aktivität zu überprüfen, wird nochmals ein Aktivitätstest durchgeführt, um den Anteil der reversiblen Vergiftung zu ermitteln.

3.7.4 Auswertungsverfahren

Berechnung des NO_x -Umsatzes

Die Berechnung zur NO_x -Konvertierung und somit die Bestimmung der Aktivität erfolgte nach den Gleichungen 28 bis 30.

$$U_{\text{NO}} = 1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{nKat}}}{[\text{NO}]_{\text{vKat}}} \quad (28)$$

$$U_{\text{NO}_2} = 1 - \frac{[\text{NO}_2]_{\text{nKat}}}{[\text{NO}_2]_{\text{vKat}}} \quad (29)$$

$$U_{\text{NO}_x} = 1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{nKat}} + [\text{NO}_2]_{\text{nKat}}}{[\text{NO}]_{\text{vKat}} + [\text{NO}_2]_{\text{vKat}}} \quad (30)$$

Unter Berücksichtigung des entstehenden N_2O wird der NO_x -Umsatz folgendermaßen ausgedrückt:

$$U_{\text{NO}_x} = 1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{nKat}} + [\text{NO}_2]_{\text{nKat}} + 2 \cdot [\text{N}_2\text{O}]_{\text{nKat}}}{[\text{NO}]_{\text{vKat}} + [\text{NO}_2]_{\text{vKat}} + 2 \cdot [\text{N}_2\text{O}]_{\text{vKat}}} \quad (31)$$

Berechnung der Raumgeschwindigkeit

Für die Berechnung der Raumgeschwindigkeit wurde die Gleichung 32 verwendet. Sie ist definiert als der Quotient aus dem Abgasvolumenstrom und dem Katalysatorvolumen.

$$RG = \dot{V} / V_{\text{kat}} \quad (32)$$

mit

RG	Raumgeschwindigkeit / h ⁻¹
\dot{V}	Abgasvolumenstrom / m ³ ·h ⁻¹
V_{kat}	Katalysatorvolumen / m ³

Wie in Gleichung 32 beschrieben, ergibt sich für einen SCR-Katalysator mit einer Probengröße 1 x 3 Zoll aus dem Abgasvolumenstrom 2.317 l·h⁻¹ eine Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹. Für einen SCR-beschichteten Partikelfilter mit einer Probengröße von 1 x 5,5 Zoll ergibt sich aus dem Volumenstrom 2.832 l·h⁻¹ eine Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹.

3.8 Hydrothermale Alterung

Ein zeolithhaltiger SCR-Katalysator muss nicht nur eine hohe Stabilität gegenüber thermischer Alterung besitzen, sondern er muss ebenso gegenüber feuchten Medien, u. a. Wasser, robust sein. Im Fahrbetrieb können Temperaturen bis zu 800 °C auftreten. Darüber hinaus können im SCR-beschichteten Partikelfilter durch die motornahe Anordnung und den Rußabbrand lokal Spitzentemperaturen bis zu 1.000 °C an der Oberfläche auftreten, sodass die SCR-Beschichtung eine hohe thermische Stabilität besitzen muss. Diese Situation wurde mittels der hydrothermalen Alterung nachgebildet. Hierbei werden die Katalysatoren für eine definierte Zeit bei einer vorgegebenen Temperatur im Ofen gealtert. Die hydrothermale Alterung wurde bei einem Volumenstrom von 300 l·h⁻¹ mit einer Gaszusammensetzung von 10 % H₂O, 20 % O₂ und Rest N₂ durchgeführt.

In Tabelle 6 sind die unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten der thermischen Behandlung mit einem 10 %-igen Wasseranteil zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammenfassung der durchgeführten hydrothermalen Alterungen an SCR-Katalysatoren

Zustand	Kat_A1	Kat_A3	Kat_SDPF
Ausgangszustand	✓	✓	✓
750 °C, 24 h	✓	✓	-
800 °C, 5 h	✓	✓	-
800 °C, 16 h	-	-	✓
850 °C, 5 h	✓	✓	-
900 °C, 5 h	-	-	✓
950 °C, 0,5 h	✓	✓	-
950 °C, 2 h	-	✓	-

✓ durchgeführte Versuchsexperimente

3.9 Metallauswaschung

Die Aktivität des SCR-Katalysators wird durch eine Metallauswaschung der aktiven Kupferkomponente mittels wässriger Harnstoffwasserlösung beeinflusst. Das Herauslösen der aktiven Komponente wird hier auch als Leaching bezeichnet. Die Auswaschung des Katalysators kann zu einer Reduzierung der Aktivkomponente im Zeolithgerüst führen und die SCR-Aktivität in der NO_x-Reduktion negativ beeinflussen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Kondensat auf die Stabilität des SCR-Katalysators hat, wurde eine 100 ml Harnstoffwasserlösung in einem 250 ml Rundkolben für 20 min unter Verwendung eines Rückflusskühlers bis zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde die Katalysatorprobe mit der abgekochten Harnstoffwasserlösung in einer Waschflasche gebracht. Die Metallauswaschung der Aktivkomponente erfolgte für 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Waschflasche wurde dabei nicht bewegt. Die Größe des SCR-Katalysators betrug 1 x 3 Zoll und die des SDPF-Katalysators 1 x 5,5 Zoll. Nach 4 Stunden wurde die Katalysatorprobe aus der Lösung entfernt, an der Luft getrocknet und anschließend analysiert. Hierbei wurde für beide Katalysatorarten nach der Leachingprozedur die SCR-Aktivität des Katalysators untersucht. Die qualitative Bestimmung der Metallauswaschung aus dem Zeolithgerüst in die Lösung erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Versuchsreihe der Metallauswaschung an den SCR-Katalysatoren ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Versuchsreihe der Metallauswaschung

Medium	pH-Wert	Kat_A1	Kat_A3	Kat_SDPF
HWL	9	✓	✓	✓
25 %-igen NH ₃ -Lösung	12	✓	-	-
HWL mit H ₂ SO ₄	6	✓	-	-
HWL mit H ₂ SO ₄	3	✓	-	✓

✓ durchgeführte Versuchsexperimente

3.10 Katalysatornomenklatur

Bei der Katalysatornomenklatur wird zwischen den kupferhaltigen SCR-Beschichtungstypen auf den Substraten unterschieden. Betrachtet wurden kupferhaltige Kat_A1- und Kat_A3-SCR-Beschichtungen auf gleichem Durchflusssubstrat. Dabei unterscheiden sich die beiden kupferhaltigen Katalysatoren in ihrer Zeolithmatrix. Anschließend wurde die Kat_A3-Beschichtung auf einem Durchflusssubstrat mit dem sogenannten Kat_SDPF-Katalysator verglichen, bei welchem die Kat_A3-Beschichtung auf Filtersubstrat aufgetragen ist. In der folgenden Tabelle 8 sind die Kennzeichnungen der SCR-Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 8: Katalysatornomenklatur

Bezeichnung	Substrat
Kat_A1	SCR-Beschichtung A1 auf Durchflusssubstrat
Kat_A3	SCR-Beschichtung A3 auf Durchflusssubstrat
Kat_SDPF	SCR-Beschichtung A3 auf Filtersubstrat

4 Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

Im folgenden Kapitel wird die thermische Stabilität des SCR-Katalysators nach unterschiedlichen Alterungsverfahren untersucht und mit den vorangehenden Charakterisierungsmethoden analysiert. Dabei werden die thermisch behandelten Kupferzeolithe der Katalysatoren Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF unter den folgenden Gesichtspunkten betrachtet:

- Beurteilung der katalytischen Aktivität der SCR-Katalysatoren
- Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit und Partikelgröße der SCR-Beschichtung
- Beurteilung der Kupferverteilung innerhalb der SCR-Beschichtung
- Einblicke in die elektronischen Eigenschaften, wie die Bindungszustände des Kupfers sowie die Kristallstruktur der kupferhaltigen Zeolithen
- Ermittlung der spezifischen Katalysatoroberfläche, der Porengröße und Aufnahmekapazität von Ammoniak
- Einfluss des Zeolithtypen auf die genannten Eigenschaften

4.1 Charakterisierung des KAT_A1-SCR-Katalysators

4.1.1 Katalytische SCR-Aktivität

Die Bestimmung der NO_x -Aktivität des Kat_A1-SCR-Katalysators wird mit der Modellgasuntersuchung durchgeführt. Die verwendete Gaszusammensetzung, wie in Abschnitt 3.7 dargestellt, wurde einem typischen Dieselaabgas angepasst und enthielt neben Stickoxiden Wasser, Kohlenmonoxid und Sauerstoff. Stickstoff wurde als Trägergas verwendet. Der Volumenstrom des Katalysators Kat_A1 wurde auf $1.158 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, $2.317 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $3.475 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt, was bei einem Durchmesser von 1 Zoll und einer Länge von 3 Zoll einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h^{-1} , 60.000 h^{-1} bzw. 90.000 h^{-1} entsprach. Hierbei wurde das $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Abgas am Reaktoreingang sowie die Raumgeschwindigkeit variiert und der Änderung der SCR-Aktivität gegenübergestellt. Die thermische Alterung der Katalysatoren wurde zeitabhängig im Bereich von 0,5 bis 24 Stunden hydrothermal im Ofen mit 10 %-igen H_2O -Anteil in einem Temperaturbereich von 750 bis 850 °C untersucht.

Bei Anwesenheit von NO und NO_2 in einem 1:1-Verhältnis besitzt ein SCR-Katalysator eine hohe Aktivität zur Reduzierung der Stickoxide [13]. In Abbildung 20 wird der Einfluss des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses auf die SCR-Aktivität dargestellt. Die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff nimmt mit einem NO_2 -Anteil bis zu 50% zu. Mit einem höheren Anteil von NO_2 (> 50 %) ist keine signifikante Verschlechterung des NO_x -Umsatzes zu sehen. Jedoch wird N_2O als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet (Gleichung 8).

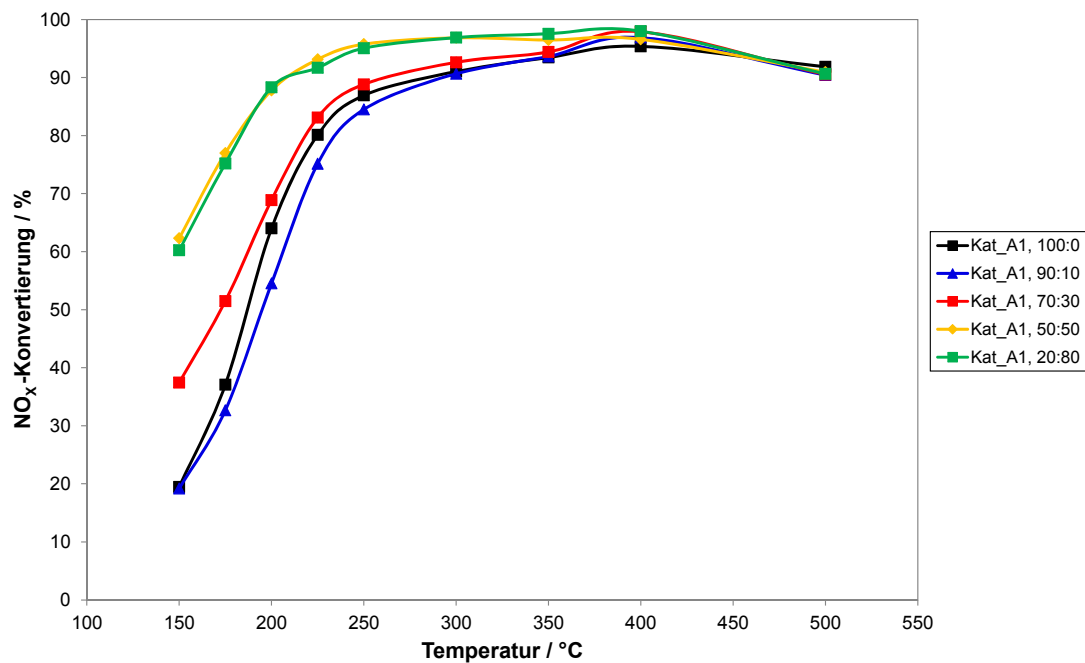


Abbildung 20: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO₂-Verhältnisses, RG = 60.000 h⁻¹

Abbildung 21 zeigt die N₂O-Menge der Kat_A1-Katalysatoren als Funktion der Reaktionstemperatur und des NO₂-Gehaltes.

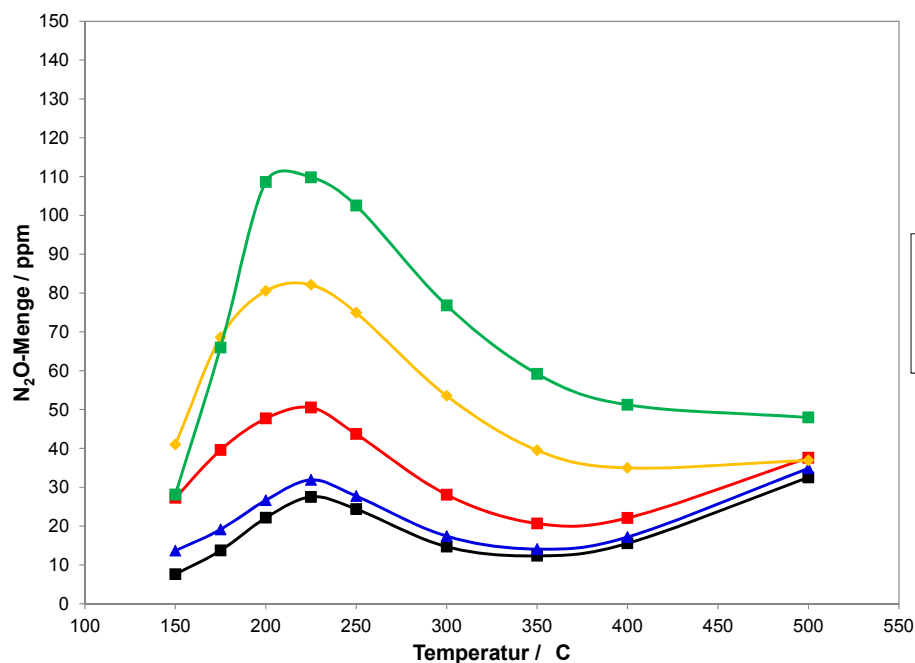


Abbildung 21: N₂O-Menge der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO₂-Verhältnisses, RG = 60.000 h⁻¹

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, wird die Bildung von N₂O durch die Reduktion von Stickoxiden bei steigendem NO₂-Anteil gemäß Gleichung 8 begünstigt. Bei einem NO₂-

Gehalt über 50 % zeigt sich zwischen 150 °C und 250 °C eine erhöhte Bildung von N₂O (Abbildung 21) [13]. Es wird angenommen, dass die Bildung von N₂O durch eine Zersetzung des Zwischenproduktes Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) unter 250 °C entsteht [13,14]. Jedoch wurde die Bildung von NH₄NO₃ bei diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen. Koebel et al. [82] beobachteten bei der Reaktion von NH₃ mit NO₂ auf einem vanadiumbasierten SCR-Katalysator mittels der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) Bildung und Abbau des Zwischenproduktes NH₄NO₃, gemäß der Gleichungen 33 und 34.



Des Weiteren wurde die Katalysatorprobe Kat_A1 bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten untersucht, um deren Einfluss auf die katalytische SCR-Aktivität abschätzen zu können. Dafür wurden bei konstanter Konzentration der Gase durch Veränderung des Gasvolumenstromes Raumgeschwindigkeiten von 30.000 h⁻¹ bis 90.000 h⁻¹ eingestellt.

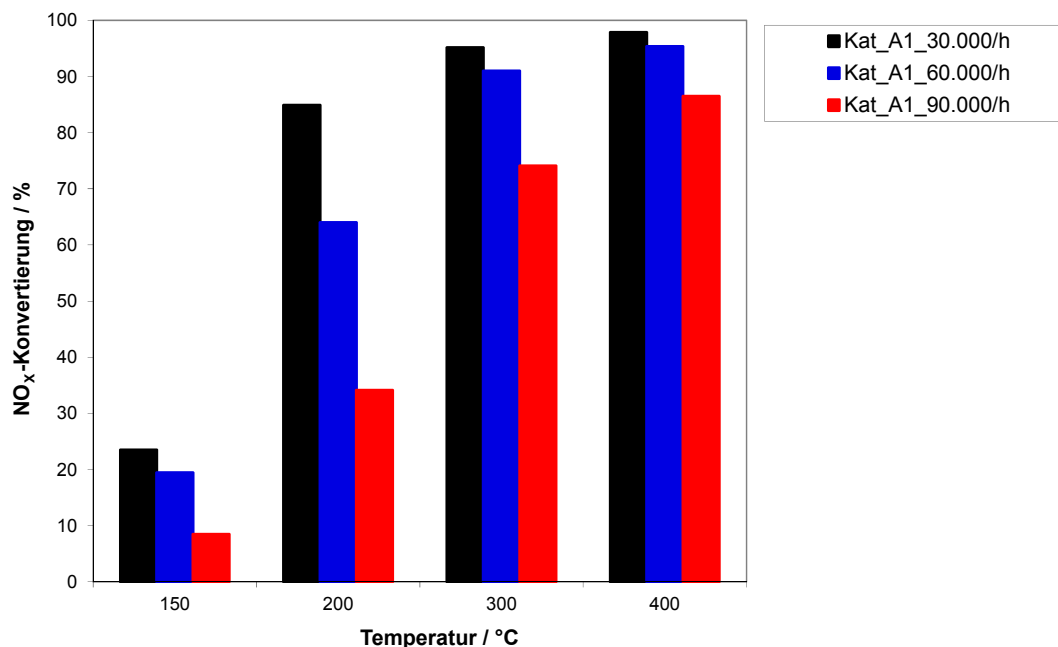


Abbildung 22: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0

In Abbildung 22 sind die Ergebnisse als Balkendiagramme dargestellt. Die Kat_A1-Probe erreicht bei 200 °C mit einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h⁻¹ einen NO_x-

Umsatz von 85 %. Im Vergleich tritt bei einer Raumgeschwindigkeit von 90.000 h^{-1} eine Verschlechterung der NO_x -Konvertierung. Es werden jedoch immer noch 35 % der Stickoxide umgesetzt.

Um die Auswirkung einer thermischen Alterung auf die NO_x -Umsatzrate des Kat_A1-Katalysators zu untersuchen, wurde nach Vorbehandlung die SCR-Aktivität bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In Abbildung 23 ist die NO_x -Konvertierung in Abhängigkeit von der thermischen Belastung der kupferhaltigen SCR-Katalysator Kat_A1 dargestellt. Die Kurven geben dabei den Umsatz der Stickoxide in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wieder.

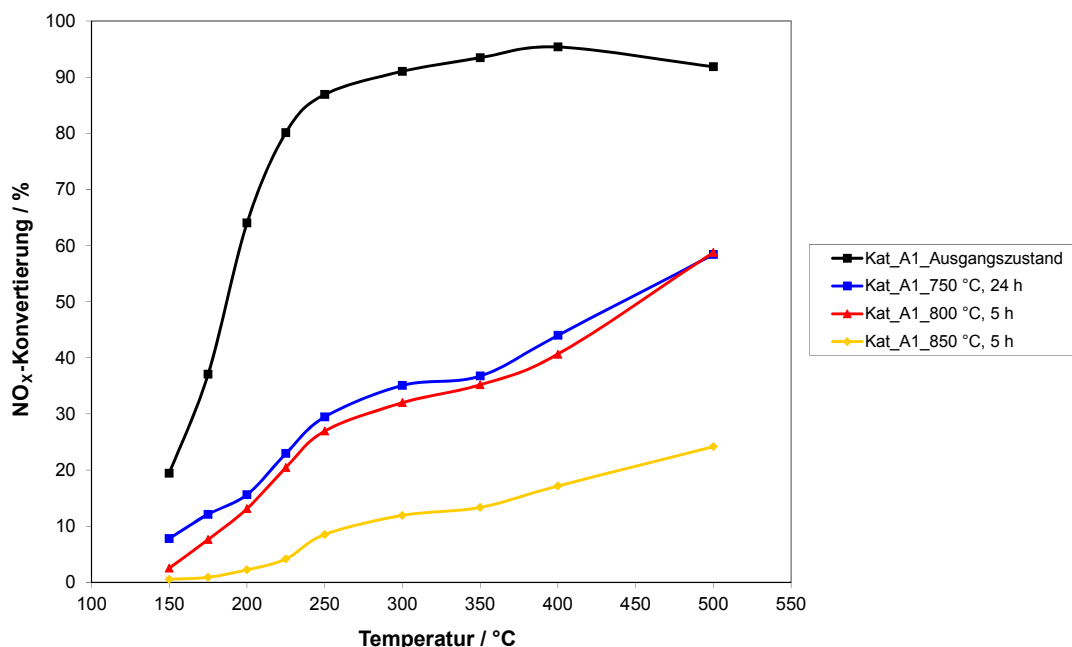


Abbildung 23: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

Der NO_x -Umsatz des Katalysators Kat_A1 steigt im Ausgangszustand bei Temperaturen zwischen 150 °C und 200 °C schnell an. Im Bereich zwischen 300 °C und 500 °C findet eine annähernd konstante NO_x -Konvertierung von über 90 % statt. Nach hydrothormaler Alterung bei 750 °C wird der NO_x -Umsatz über den gesamten Temperaturbereich geringer. Jedoch verliert der Katalysator mit zunehmender thermischer Belastung weiter an Aktivität, so dass nach 5 Stunden bei 850 °C bei gleichbleibender Reaktionstemperatur von 400 °C nur noch ein NO_x -Umsatz von 15 % erreicht wird.

Im Folgenden sind die NO_x -Umsätze in Gegenwart von NO_2 ($\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$) an Kat_A1 dargestellt (Gleichung 4 und Abbildung 24).

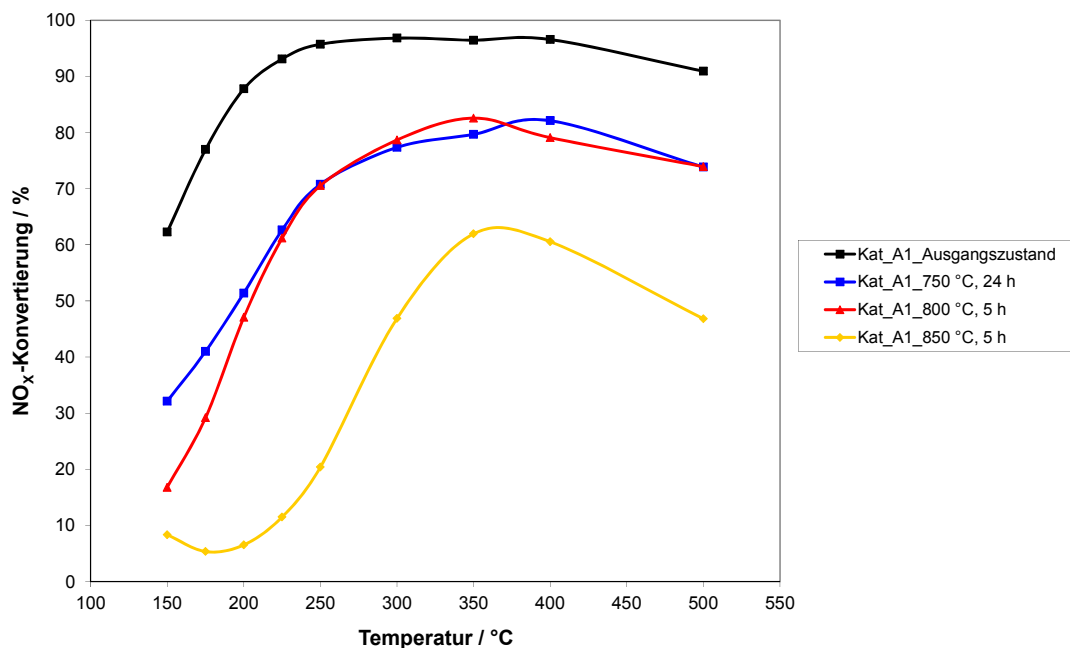


Abbildung 24: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

Zwischen 150 °C und 250 °C führt die Erhöhung des NO_2 -Anteils auf 50 % zu einer deutlichen Steigerung des NO_x -Umsatzes (Abbildungen 23 und 24). Eine bessere NO_x -Konvertierung bei einem 1:1-Verhältnis von $\text{NO}:\text{NO}_2$ wird auch von der Gruppe Iwasaki et al. [13] beobachtet. Jedoch verwendeten die Wissenschaftler für die Untersuchungen einen eisenhaltigen Zeolithen, Fe-ZSM-5. Wie bei der Reaktion ohne NO_2 bricht der NO_x -Umsatz bereits ab einer Temperatur von 750 °C bzw. 800 °C ein. Die thermische Alterung bei 850 °C hat zwar eine weitere Verringerung des NO_x -Umsatzes zur Folge, diese liegt aber immer noch deutlich über der SCR-Aktivität einer bei 850 °C gealterten SCR-Probe in Abwesenheit von NO_2 .

Um die NH_3 -Speicherkapazität des Kat_A1-Katalysators zu ermitteln, wurde die Reaktions- und die Desorptionsphase unter SCR-Modellgasbedingungen in Betracht gezogen. Die Bestimmung der NH_3 -Oxidation mit einer gealterten und unbehandelten Kat_A1-Probe wurde zwischen 150 °C und 400 °C bei einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h^{-1} durchgeführt. Aus der Mengendifferenz der im Katalysator gespeicherten NH_3 -Menge (Abbildung 25) aus der Reaktionsphase (schraffierte Balken) und der desorbierten NH_3 -Menge aus der Desorptionsphase (gefüllte Balken) wurde der Verlust

des Ammoniaks ermittelt. In Abbildung 25 wird die gespeicherte NH_3 -Menge in Abwesenheit von NO_x dargestellt.

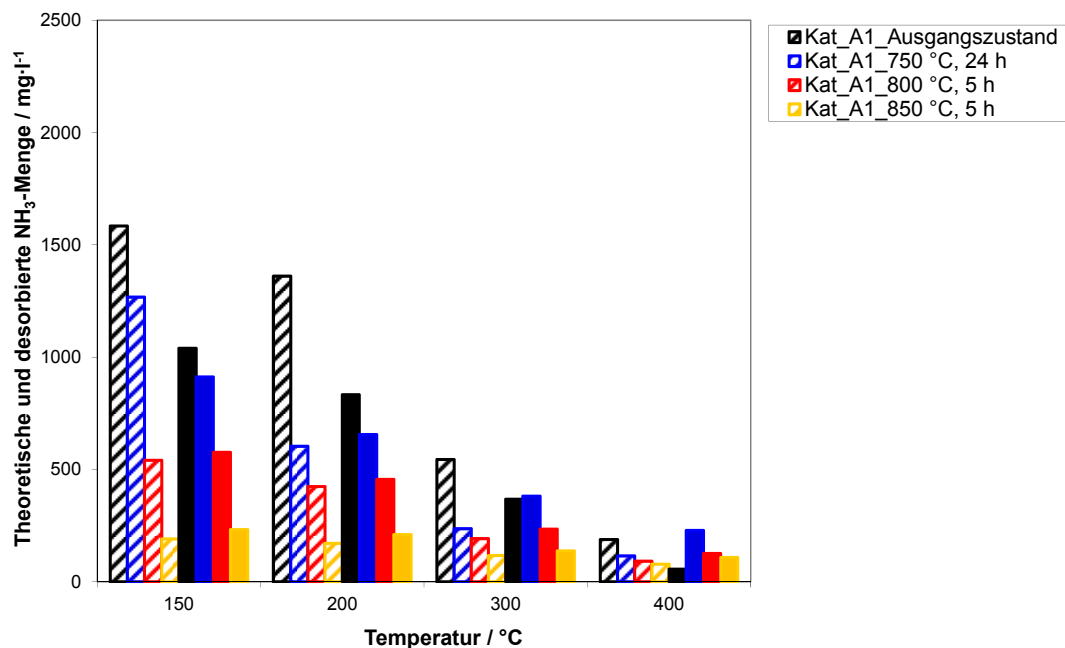


Abbildung 25: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

Bei einer Temperatur von 150 °C ist der Verlust der NH_3 -Menge aus der Differenz der theoretischen (schraffierte Balken) und desorbierten NH_3 -Menge (gefüllte Balken) im unbehandelten Zustand mit ca. 30 % am größten. Es kann davon ausgegangen werden, dass das eingespeicherte Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche zu Stickstoff oxidiert wird. Demzufolge würde das Ammoniak für die selektive Reduktion der Stickoxide fehlen. Bei einer Erhöhung der hydrothermalen Alterungstemperatur bis 850 °C sinkt zum einen die Ammoniakspeicherkapazität des SCR-Katalysators, zum anderen konnte beim Vergleich der berechneten und desorbierten NH_3 -Menge ab 750 °C keine signifikante Differenz beobachtet werden (Abbildung 25). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass durch ein Sinterprozess auf der Katalysatoroberfläche die Adsorption von NH_3 unterdrückt wird.

4.1.2 REM/EDX-Untersuchung

Im Folgenden sind Ergebnisse zu der Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Zeolithkatalysators Kat_A1 zusammengestellt. Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigen, dass es sich bei dem verwendeten kupferhaltigen Zeolithen um ein Agglomerat von würfelartigen Partikeln handelt. Die Partikelgröße liegt bei etwa 350 nm. Die Auswirkungen einer hydrothermalen Alterung auf den Kat_A1-Katalysator sind ebenfalls in Abbildung 26 dargestellt.

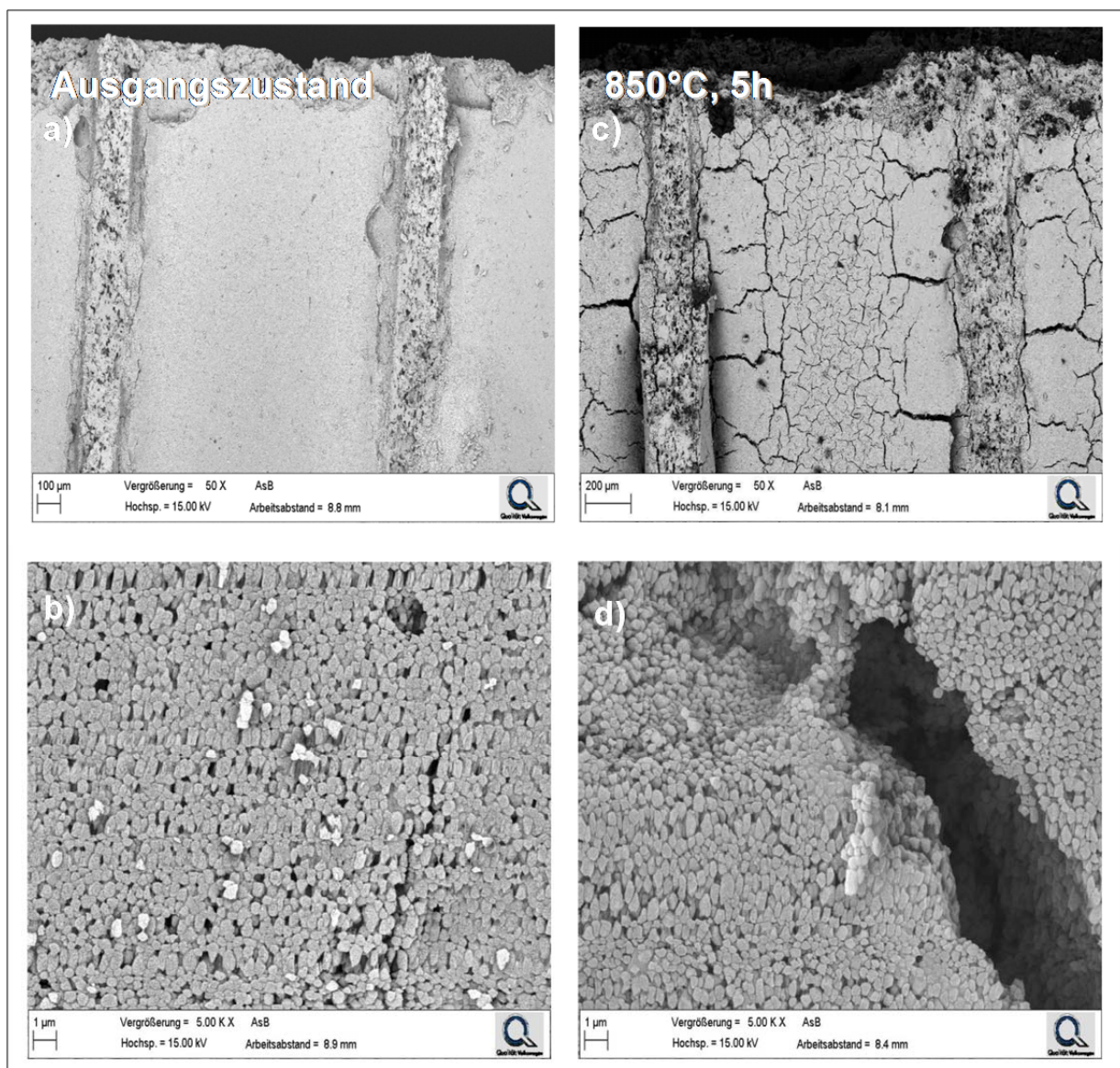


Abbildung 26: REM-Aufnahme eines Kat_A1-Katalysators, Vergleich unbehandelt (a) und b)) und gealtert für 5 Stunden bei 850 °C (c) und d)

Im unbehandelten Zustand weist die SCR-Katalysatoroberfläche des Katalysators Kat_A1 eine glatte Oberflächenstruktur auf (Abbildung 26 a)). Im Gegensatz dazu wird die Katalysatoroberfläche bei hoher thermischer Belastung spröde und rissig. Die

Katalysatorpartikel scheinen miteinander zu verschmelzen (Abbildungen 26 c) und d)). Eine hochdisperse, gleichmäßige Verteilung einer Aktivkomponente führt zu einer größeren Katalysatoroberfläche, was eine höhere Aktivität des Katalysators hervorrufen kann. In Abbildung 27 ist die Verteilung von Kupfer- (rot) und Siliziumkomponenten (grün) im unbehandelten Zustand und nach thermischer Behandlung für 5 Stunden bei 850 °C durch EDX-Elementmapping dargestellt. Anhand des erhaltenen Farbbildes ist gut zu erkennen, dass nach thermischer Alterung eine erhöhte Intensität des Siliziums (grün) zu beobachten ist. Dieses Ergebnis kann durch eine Wanderung des Kupfers, bedingt durch Zerstörung des Zeolithstrukturs, in tiefere Schichten der Oberfläche während der thermischen Behandlung erklärt werden. Ebenso ist eine Veränderung der Porosität u. a. durch Zusammenwachsen der Poren denkbar, so dass die Aktivkomponenten in den Poren für die NO_x-Konvertierung nicht mehr zugänglich sind. Diese Interpretation würde die Verschlechterung des NO_x-Umsatzverhaltens von Kat_A1 bei 850 °C erklären [11,83].

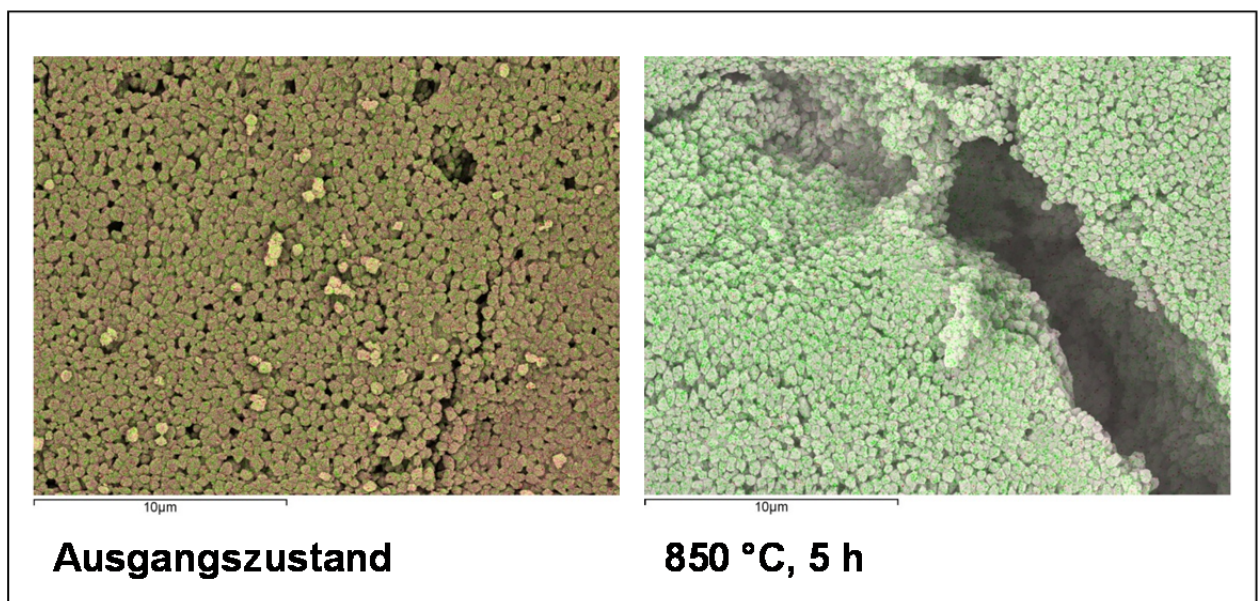


Abbildung 27: Elementmapping von Kupfer (rot) und Silizium (grün) mittels REM/EDX-Aufnahme eines Kat_A1-Katalysators, Vergleich unbehandelt und gealtert für 5 Stunden bei 850 °C

4.1.3 N₂-Physisorptionsmessung

Die Umsetzung der Abgaskomponenten findet auf der Katalysatoroberfläche statt. Die Größe der Oberfläche sowie die Porenstruktur bestimmen daher die Leistungsfähigkeit des Katalysators.

In Abbildung 28 ist die Adsorptions- und Desorptionsisotherme der N₂-Physisorptionsmessung des Kat_A1-Katalysators dargestellt.

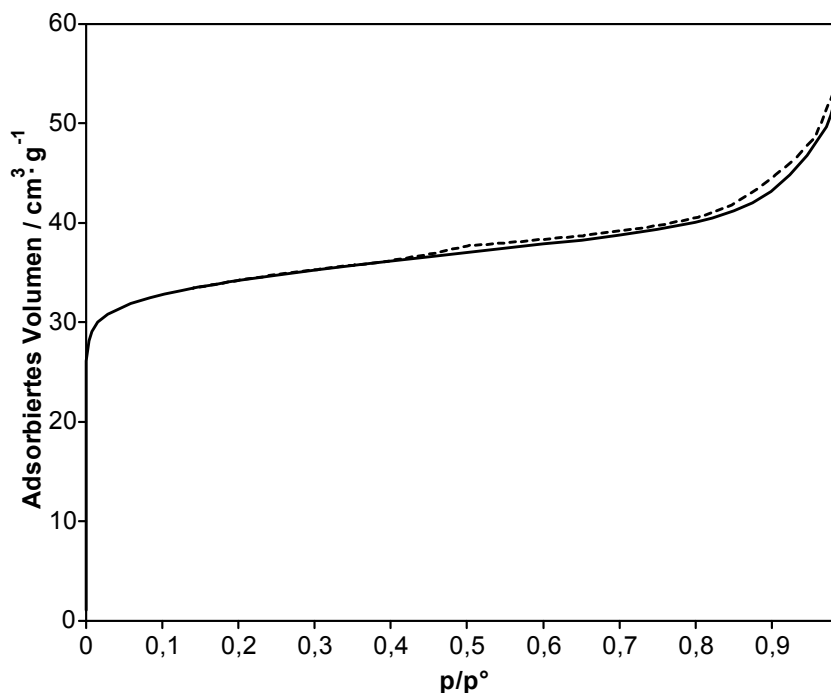


Abbildung 28: Typische Adsorptions- (durchgezogene Linie) und Desorptionsisotherme (gestrichelte Linie) eines Kat_A1-Katalysators mittels N₂-Physisorption

Die Adsorptionsisotherme in Abbildung 28 ist vom Typ I gemäß der IUPAC-Klassifikation [66] und somit typisch für mikroporöse Zeolithkatalysatoren [71]. Durch die logarithmische Auftragung der Isotherme auf Basis der in Abbildung 28 dargestellten Daten fängt die Adsorption in einem niedrigen p/p° -Bereich von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ [71] (Abbildung 29). Diese Erkenntnis der Adsorptionsverlauf ist eine weitere Eigenschaft für mikroporöse Feststoffe.

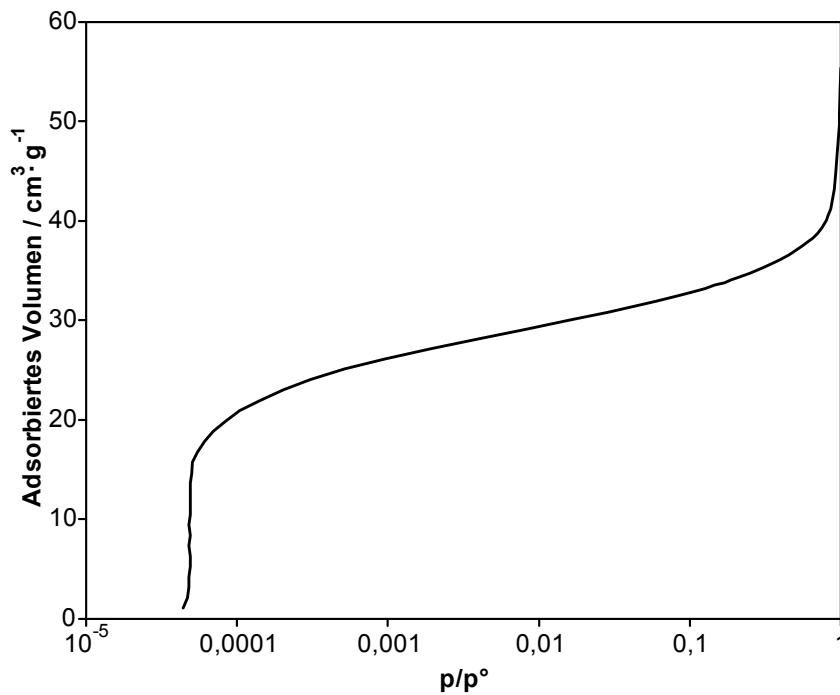


Abbildung 29: Logarithmische Auftragung der Adsorptionsisotherme eines Kat_A1-Katalysators mittels N_2 -Physisorption. Die Auftragung erfolgte auf Basis der in Abbildung 28 dargestellten Daten.

Nach einer hydrothermalen Ofenalterung wurden die gealterten SCR-Katalysatoren direkt miteinander verglichen. Durch die hydrothermale Alterung ist der Verlauf der Adsorptionsisotherme flacher als bei der unbehandelten Kat_A1-Probe. Die Ergebnisse der N_2 -Physisorption nach der Alterung sind in Abbildung 30 als Adsorptionsisotherme dargestellt.

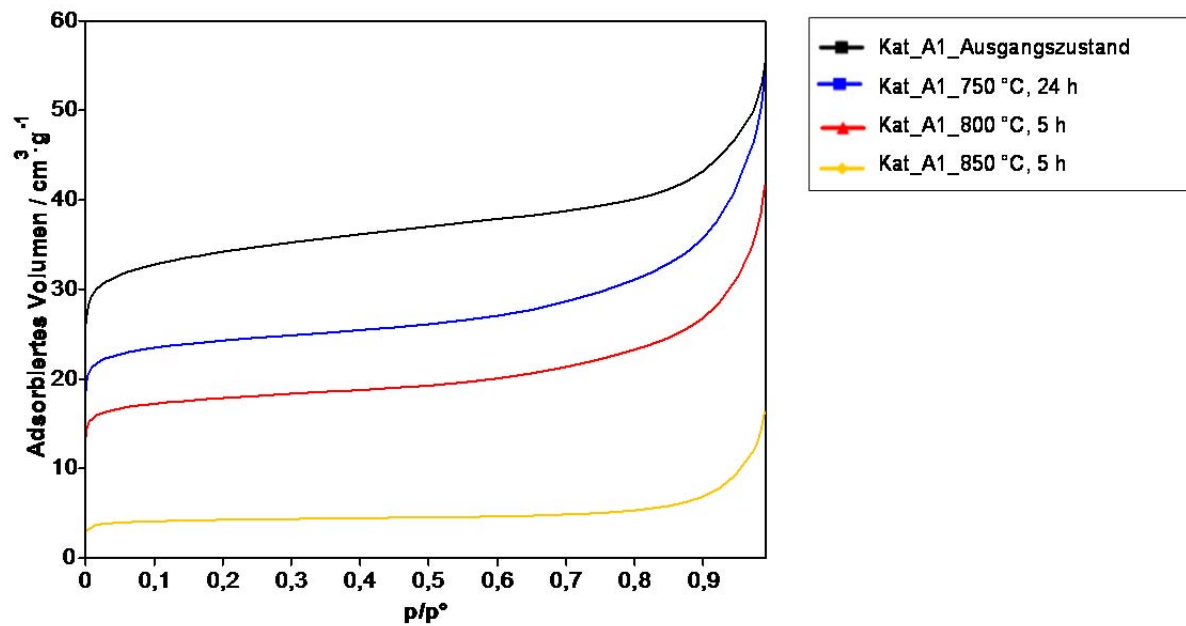


Abbildung 30: Adsorptionsisotherme der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Abbildung 31 zeigt eine Zusammenfassung der spezifischen Katalysatoroberflächen nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung [65].

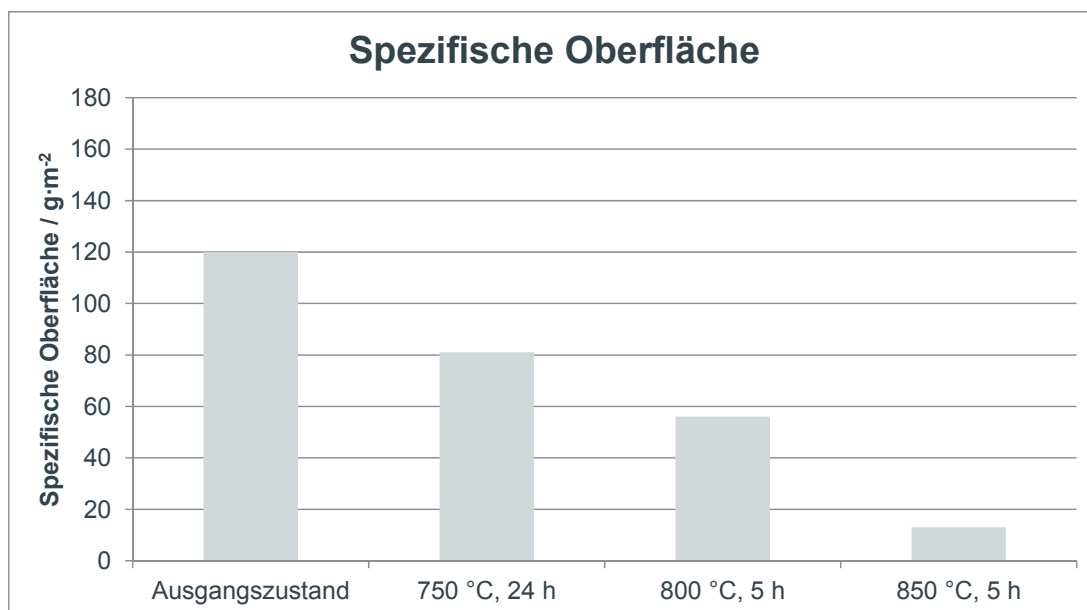


Abbildung 31: Spezifische Oberflächen der Kat_A1-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Für den Ausgangszustand des Kat_A1-Katalysators wird eine spezifische Oberfläche von etwa $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt. Diese nimmt mit einer Erhöhung der Alterungstemperatur stetig ab. Die BET-Oberfläche des Kat_A1 Katalysators hat sich nach 5 Stunden bei 850 °C auf ca. 10 % des Ausgangswertes reduziert und beträgt nur noch $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Zur

Berechnung des Porendurchmessers aus den Adsorptionsisothermen von mikroporösen Kat_A1-Katalysatoren wurde die „Horvath-Kawazoe-Methode“ [66,67] verwendet. Im unbehandelten Zustand der Kat_A1-Probe beträgt der Anteil des Porendurchmessers unterhalb 0,6 nm 17 % und repräsentiert somit den größten Anteil. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine mikroporöse Struktur des kupferhaltigen Zeolithen und bestätigt die Ergebnisse der N₂-Physisorption. Nach hydrothormaler Alterung bei 850 °C sind nur noch 3% der Poren kleiner als 0,6 nm. Die Verteilung der Porendurchmesser liegt im Bereich 1 - 3 nm. Es scheint, dass die ganz kleinen Poren mit Durchmessern < 1 nm nach einer hydrothermalen Bedingung zu größeren Poren mit Durchmessern ≥ 1 nm zusammenwachsen. Diese Veränderung der Porosität ist in Abbildung 32 dargestellt.

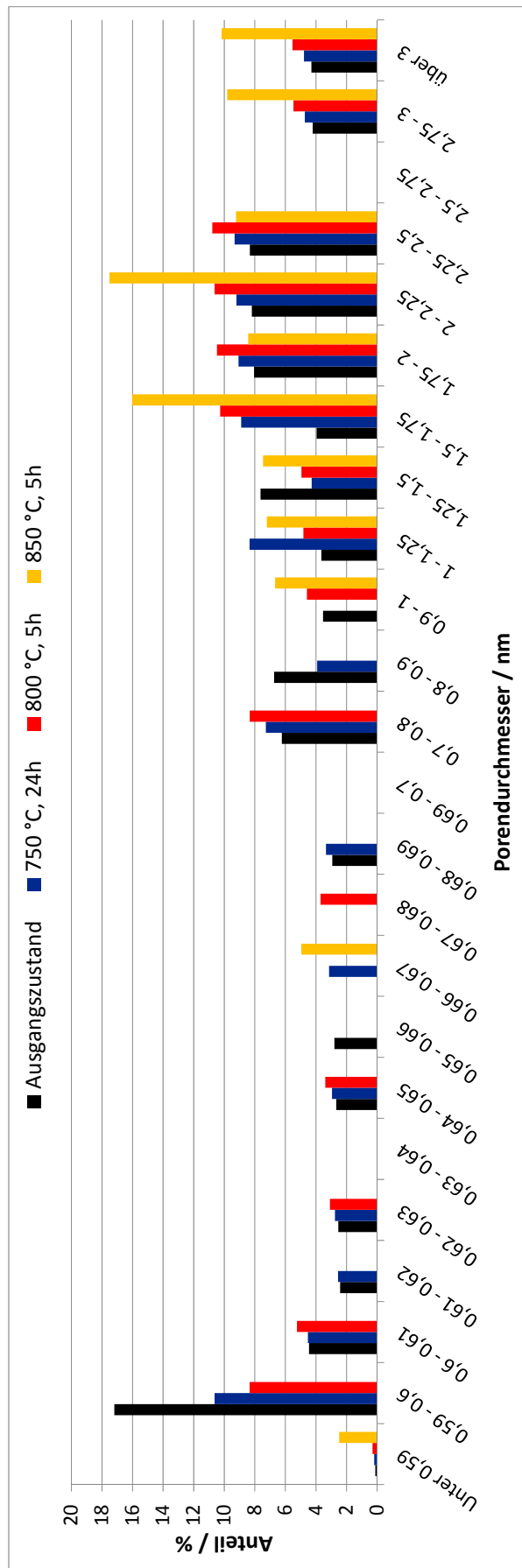


Abbildung 32: Porendurchmesserverteilung der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung nach der Horvath-Kawazoe-Methode

4.1.4 Ammoniak-Chemisorption

Zur Ermittlung der chemisorbierten Menge von Ammoniak wurde eine statische NH_3 -Chemisorptionsmessung durchgeführt. Der Ablauf der Chemisorptionsuntersuchung sowie die Auswertung der Messergebnisse wurden in Abschnitt 3.4 erläutert.

In Abbildung 33 ist das adsorbierte NH_3 -Volumen des Kat_A1-Katalysators in Abhängigkeit des Ammoniakdruckes dargestellt. Hierbei wurde aus der Differenz der 1. Adsorptionsisothermen (Physisorption + Chemisorption) zur 2. Adsorptionsisothermen (Physisorption) das chemisorbierte NH_3 -Volumen (V_{Chem}) bestimmt.

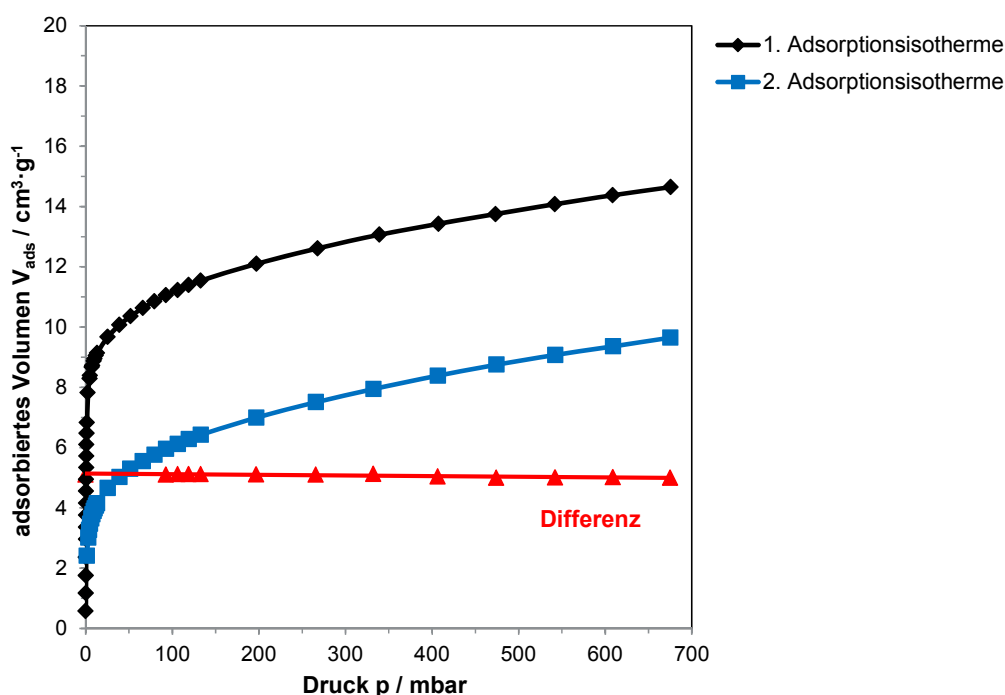


Abbildung 33: NH_3 -Chemisorption des Kat_A1-Katalysators

Bei der NH_3 -Chemisorption von Kat_A1 beträgt der physisorbierte Anteil von Ammoniak bis zu 65 % der Gesamtmenge. Die chemisorbierte Ammoniakmenge beträgt $5,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Um den Einfluss der thermischen Alterung zu überprüfen, wurden weitere Messungen an gealterten Kat_A1-Katalysatoren mittels NH_3 -Chemisorption durchgeführt (Abbildung 34). Die Ergebnisse zeigen, dass sich die chemisorbierte Ammoniakmenge nach thermischer Belastung für 5 Stunden bei 850°C von $5,15$ auf $0,53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verringert.

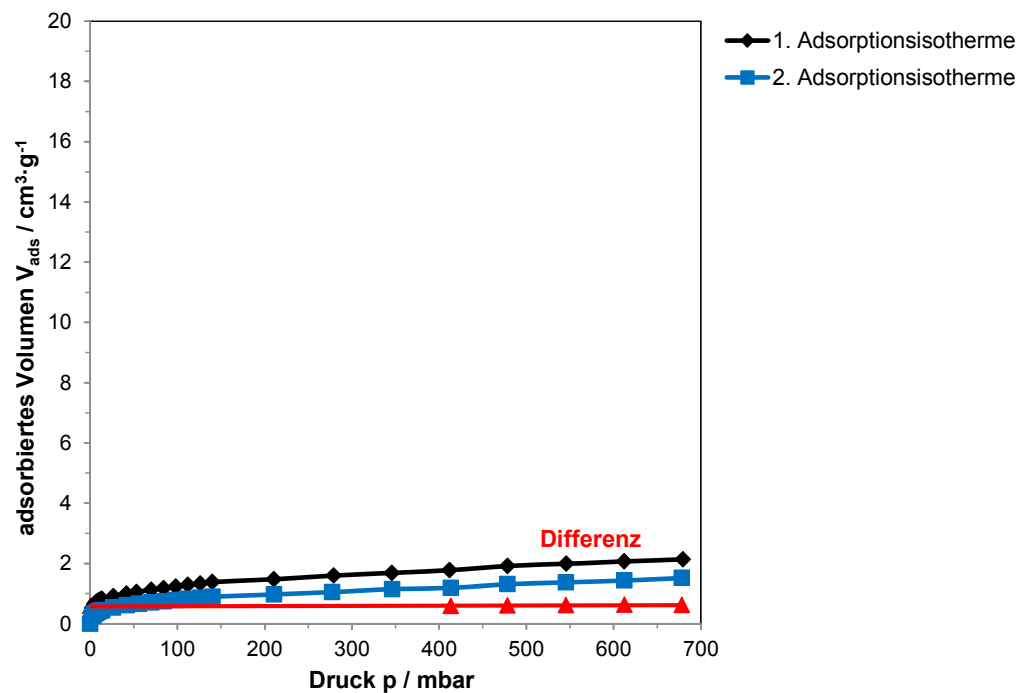


Abbildung 34: NH_3 -Chemisorption des Kat_A1-Katalysators nach hydrothormaler Alterung für 5 Stunden bei 850°C

In Abbildung 35 und in der dazugehörigen Tabelle 9 sind die chemisorbierten NH_3 -Mengen des Kat_A1-Katalysators im Grundzustand und nach hydrothormaler Alterung miteinander verglichen.

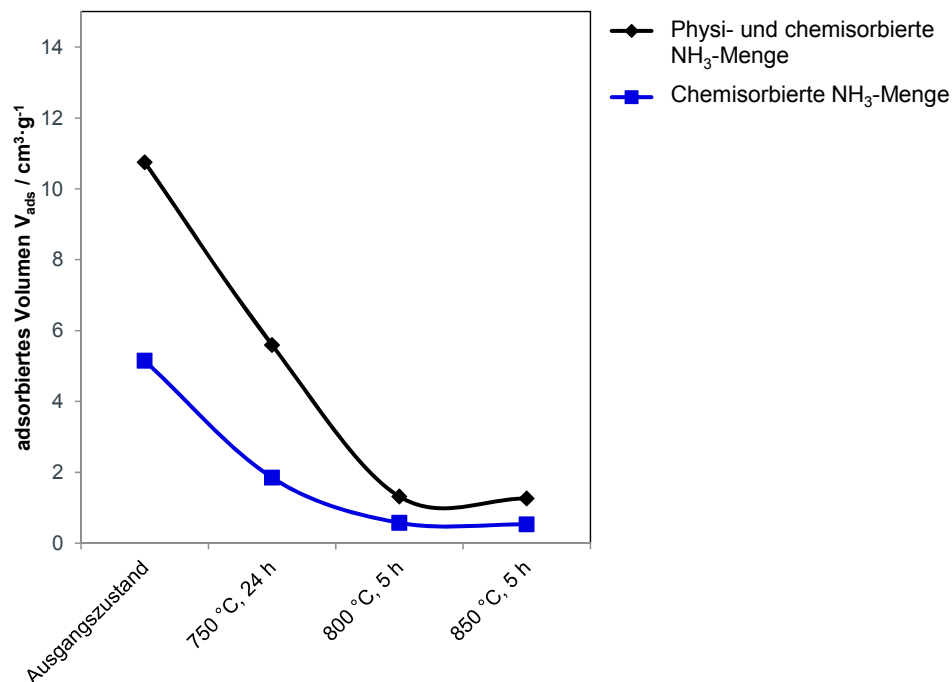


Abbildung 35: NH_3 -Chemisorption der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Tabelle 9: NH₃-Chemisorptionsmenge der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Zustand	Chemisorbierte NH ₃ -Menge / cm ³ · g ⁻¹
Ausgangszustand	5,15
750 °C, 24 h	1,85
800 °C, 5 h	0,58
850 °C, 5 h	0,53

Die Ursache für die geringe gespeicherte NH₃-Menge der hydrothermal gealterten Kat_A1-Katalysatoren könnte in einer Blockade der Poren sowie der Zerstörung des Zeolithen liegen. Diese Erkenntnis wurde auch aus den Ergebnissen der Elementmapping mittels REM/EDX-Analyse gewonnen (Abbildung 27). Eine ähnliche Untersuchung mit Ammoniak wurde von der Gruppe Rahkamaa-Tolonen et al. [84] durchgeführt, um den Einfluss der Acidität eines unbehandelten und gealterten metallhaltigen Zeolithen, u. a. Cu-ZSM-5, Cu-*beta* und Fe-ZSM-5, zu bestimmen. Sie beobachteten eine verringerte Menge an adsorbierten Ammoniak auf einem gealterten Zeolithen. Dies wurde durch eine Abnahme der Adsorptionsfähigkeit aufgrund einer teilweisen Zerstörung der Kristallstruktur nach thermischer Alterung erklärt [20,84-86].

4.1.5 Röntgenbeugung (XRD)

Um weitere Erkenntnisse über die Kristallstruktur der untersuchten SCR-Katalysatoren zu erhalten, wurden Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. Um die Beugungsreflexe zuordnen zu können, wurden die erhaltenen Peakintensitäten mit den Werten aus der Literatur verglichen. Ziel der Untersuchung war es, die Katalysatoren auf strukturelle Veränderungen im Kristall hin zu prüfen.

In Abbildung 36 sind die Beugungsreflexe des Kat_A1-Katalysators sowie die der Ausgangskomponenten, d. h. des Substrates und der Beschichtung, dargestellt.

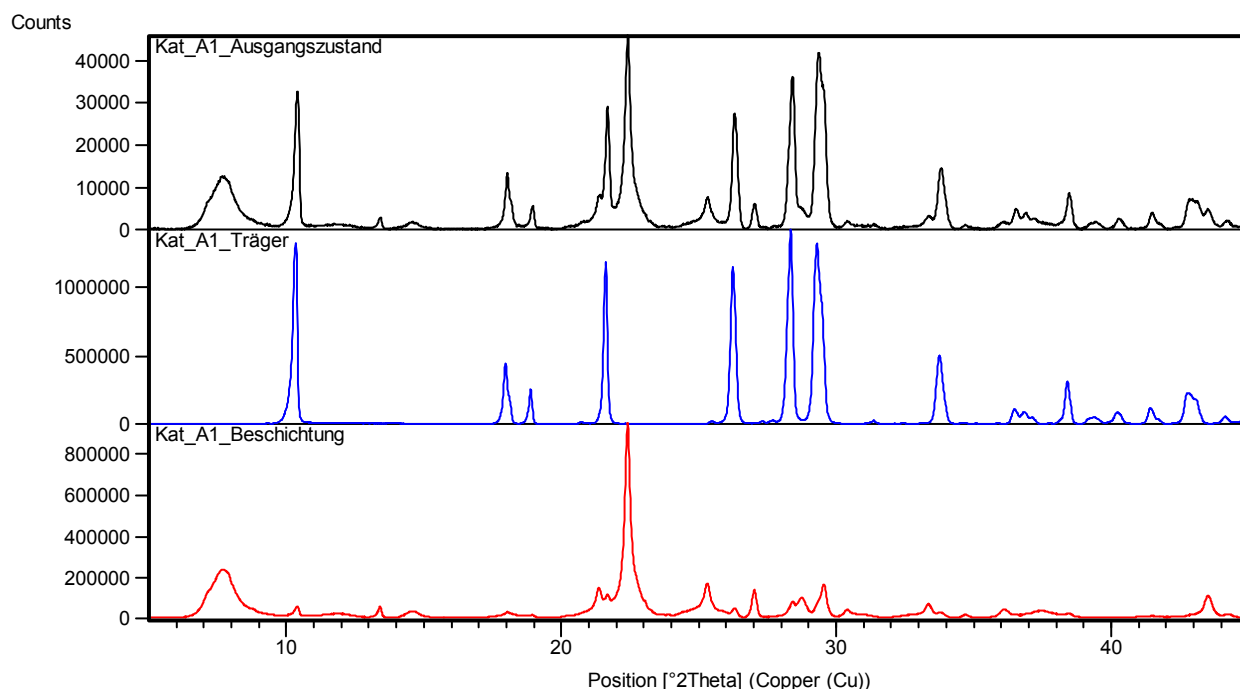


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramm des Kat_A1-Katalysators sowie der Ausgangskomponenten

Der SCR-Katalysator Kat_A1 zeigt komplexe Beugungsdiagramme, die von der Überlagerung der kupferhaltigen SCR-Beschichtung und des Substrates herrühren. Die für die eingesetzte Beschichtung typischen Reflexe geben einen Hinweis auf eine *beta*-Zeolithstruktur: $2\theta = 7,7^\circ$, $21,4^\circ$, $22,4^\circ$, $25,3^\circ$ und 27° [42, 87]. Es werden jedoch keine Kupferreflexe gefunden. Der *beta*-Zeolith gehört zu einer weitporigen Zeolithgruppe und besitzt ein 12er-Ringsystem. Der Durchmesser beträgt hierbei $7,5 \times 12 \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur von *beta*-Zeolith ist im Anhang 10.8 (Abbildung 123) dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm der Beschichtung weist breite Peaks bei $2\theta = 7,67^\circ$ und $22,41^\circ$

auf [51,88]. Die typischen Beugungsreflexe von Cordierit als Substrat sind deutlich sichtbar bei $2\theta = 10,4^\circ$, $21,7^\circ$, $26,3^\circ$ und $28,4^\circ$. Für detaillierte Informationen über die Beugungsdiagramme von den untersuchten Zeolithen und Substrat sei auf diverse Literaturquellen verwiesen [40,86,87,89]. In Abbildung 37 sind die Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach unterschiedlicher hydrothormaler Alterung mit 10 %-igem Wasseranteil dargestellt.

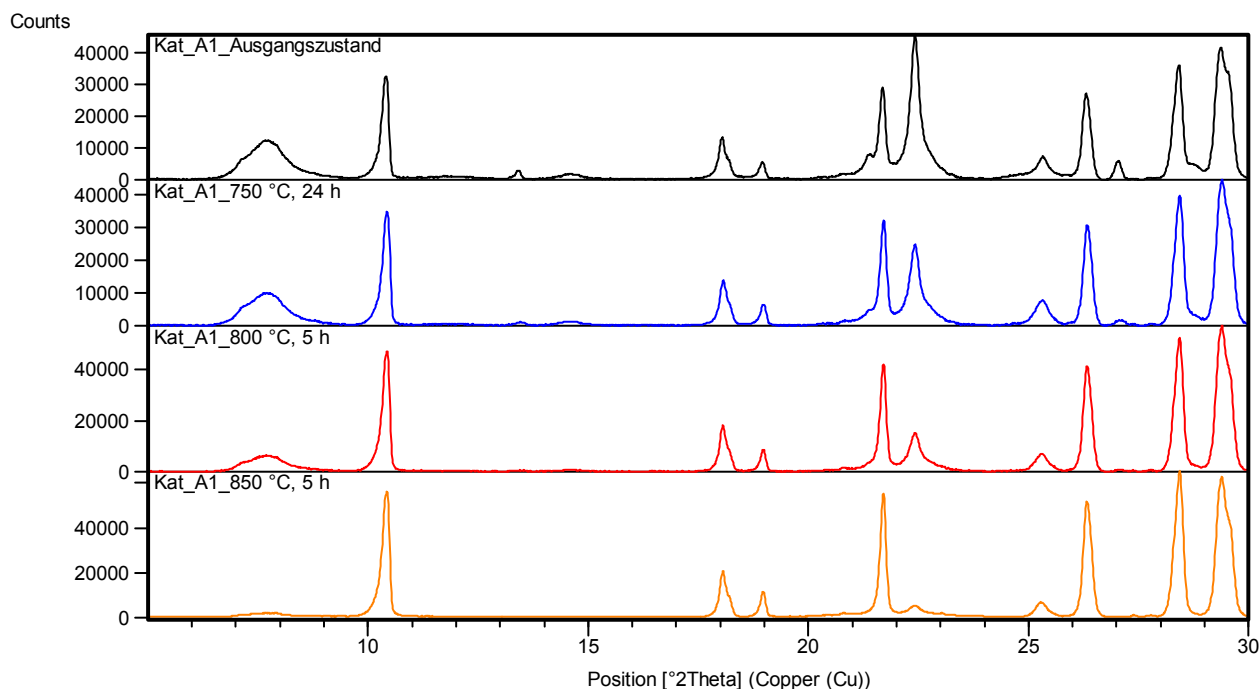


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Mit zunehmender Ofentemperatur sind deutliche Veränderungen in den Diffraktogrammen zu erkennen. In Tabelle 10 sind die Intensitätsverhältnisse der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 7,6^\circ$ und des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ dargestellt. Hierbei wird eine Abnahme der Intensität der Beschichtungsreflexe relativ zu den Reflexen des Substrats beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Zerstörung des kupferhaltigen Zeolithen nach hydrothormaler Alterung.

Tabelle 10: XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,38
750 °C, 24 h	0,29
800 °C, 5 h	0,13
850 °C, 5 h	0,03

Die Intensitäten der Beugungssignale von Kat_A1 in Abbildung 38 und 39 sind zum Vergleich auf die Intensität des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ normiert. Ausgehend von einer unbehandelten Kat_A1-Probe ist mit zunehmender hydrothormaler Alterung eine deutliche Intensitätsabnahme des Peakreflexes bei $22,4^\circ$ sowie eine Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren 2θ -Werten zu erkennen. Bei näherem Betrachten des Beugungsdiagramms weist der erste Peak eine kleine Schulter auf (Abbildung 38). Gemäß Dzwigaj et al. [51,90] ist eine Positionsänderung des Hauptbeugungspeaks generell ein Beleg für eine Gitterausdehnung bzw. -verengung der *beta*-Kristallstruktur. Die Verschiebung der Peakreflexe zu kleineren Winkeln weist auf eine Vergrößerung der Elementarzelle des Kat_A1-Katalysators hin [51,90]. Die Ursache der Vergrößerung könnte durch Kupfer zustande kommen, wobei dieses aus der Kristallstruktur wandert und die Poren ausdehnt. Neben diesen Peaks tritt in allen drei gealterten Kat_A1-Katalysatoren ein breiter Peak bei $2\theta = 7,7^\circ$ auf, zudem kommt es zu einem Intensitätsverlust. Die Ofenalterung wirkt sich somit negativ auf die Kristallstruktur des Katalysators Kat_A1 aus.

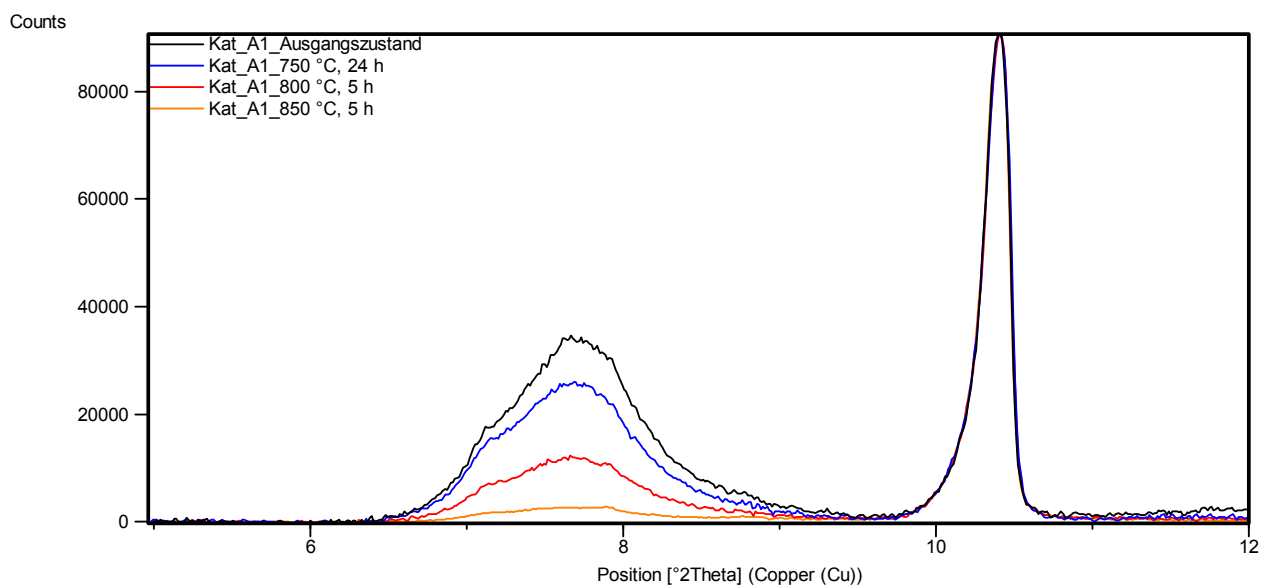


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

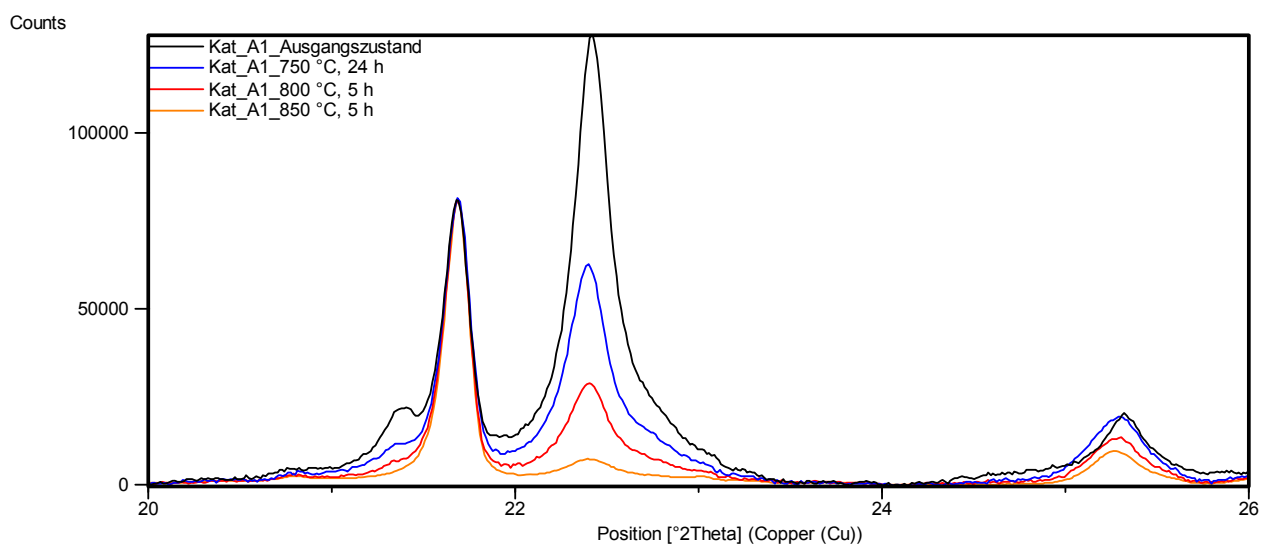


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $20^\circ \leq 2\theta < 26^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

4.1.6 Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um Erkenntnisse über die Elementzusammensetzung und die Bindungszustände der kupferhaltigen SCR-Beschichtung an der Katalysatoroberfläche zu erhalten, wurden sowohl thermisch gealterte als auch unbehandelte SCR-Katalysatoren mit XPS untersucht. Vor jeder thermischen Alterung wurde ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Hierbei wurden die Spektren auf das C 1s-Signal bei 285,0 eV bezogen [73-75]. In Abbildung 40 ist ein Übersichtsspektrum des unbehandelten Kat_A1-Katalysators dargestellt.

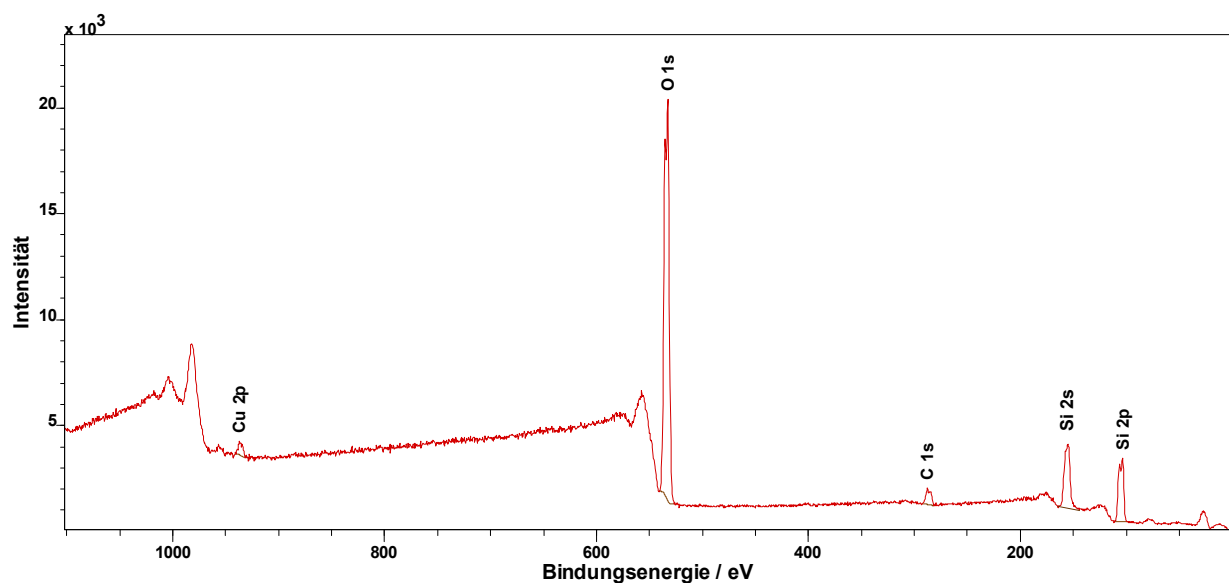


Abbildung 40: XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten Kat_A1-Katalysators

Das Übersichtsspektrum zeigt, dass in dem unbehandelten Zeolithkatalysator Kat_A1 die Elemente Si, C, O und Cu enthalten sind. In Abbildung 41 sind Spektren der Kat_A1-Katalysatoren nach hydrothormaler Alterung dargestellt.

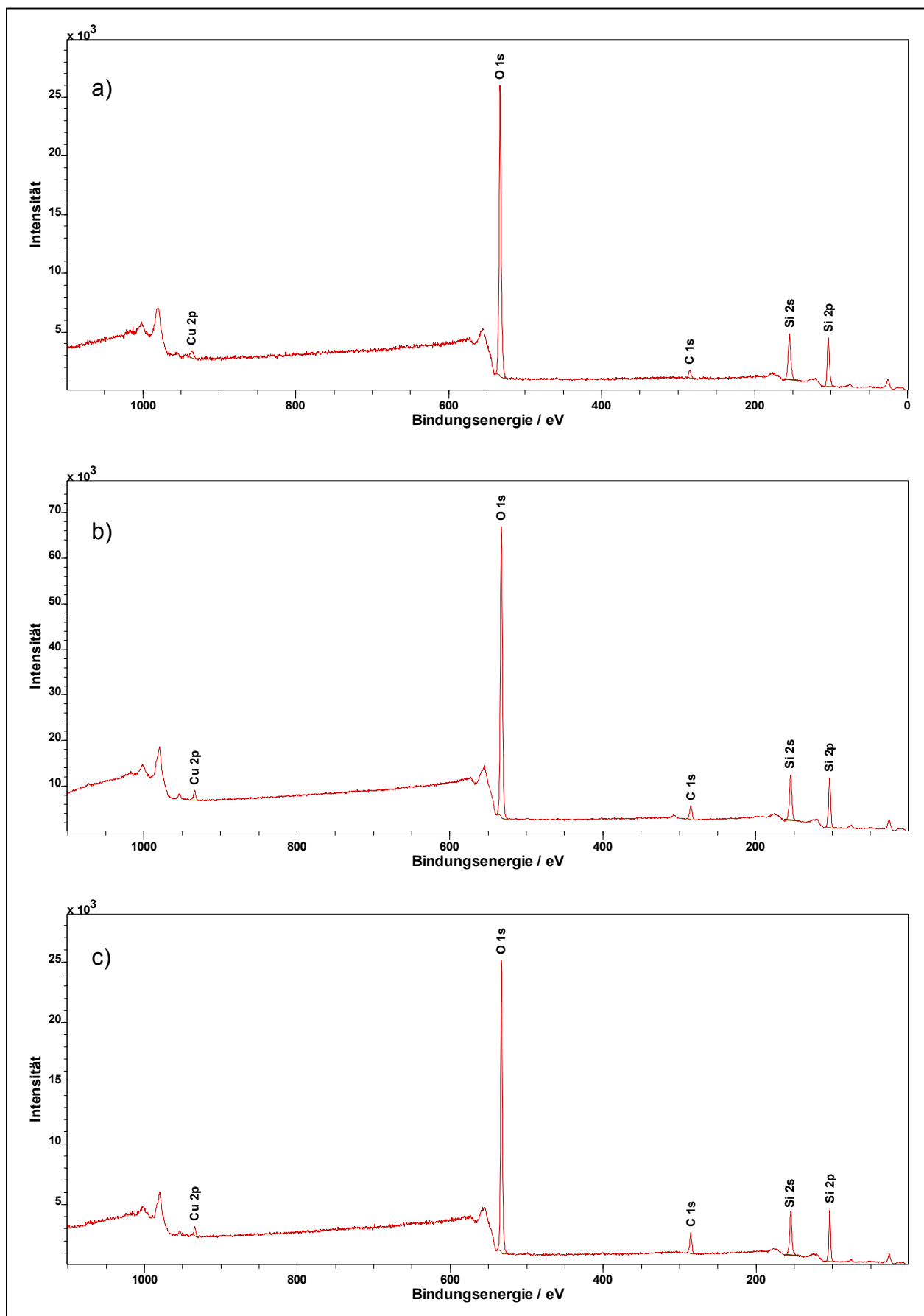


Abbildung 41: XPS-Übersichtsspektren der Kat_A1-Katalysatoren nach hydrothormaler Alterung a) 750 °C, 24 h, b) 800 °C, 5 h, c) 850 °C, 5 h

In Tabelle 11 werden die Bindungsenergien der Elemente der untersuchten XPS-Proben des Katalysators Kat_A1 verglichen.

Tabelle 11: XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

	BE / eV			
Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Cu 2p
Ausgangszustand	285,0	533,0	103,9	934,3
750 °C, 24 h	285,0	533,0	103,8	934,6
800 °C, 5 h	285,0	533,0	103,8	933,8
850 °C, 5 h	285,0	532,8	103,6	933,5

Die XPS-Elementkonzentrationen an der Katalysatoroberfläche der unbehandelten und gealterten Proben des Katalysators Kat_A1 sind in der Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: XPS-Elementkonzentrationen der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

	Elementkonzentrationen / at-%			
Zustand	C	O	Si	Cu
Ausgangszustand	4,7	65,8	29,0	0,5
750 °C, 24 h	4,3	65,7	29,6	0,4
800 °C, 5 h	7,5	63,6	28,6	0,3
850 °C, 5 h	10,8	61,4	27,5	0,3

Aus der Gegenüberstellung der vier Spektren (Abbildung 40 und 41) zeigt sich, dass die Oberfläche der Katalysatoren durch die thermische Behandlung deutlich verändert worden ist. Das Verhältnis von Kupfer und Silizium sinkt mit zunehmendem Temperatureinfluss. Zudem führt die Alterung bei höherer Temperatur, vor allem nach 5 Stunden bei 850 °C, zu einer größeren Menge an Kohlenstoff. Möglicherweise kann es sich hierbei jedoch um eine Kontamination handeln. Um die Veränderung der Katalysatoroberfläche nach der Temperaturbehandlung zu analysieren, wurden zunächst die Mengenanteile der an der Beschichtung beteiligten Elemente Kupfer und Silizium ins Verhältnis gesetzt. Die Cu/Si_{bulk}-Verhältnisse im Katalysatorvolumen, hier auch bulk genannt, wurden mittels RFA-Untersuchung ermittelt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Cu/Si-Verhältnis an der Oberfläche und im Volumen des Katalysators Kat_A1 im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung mittels XPS- und RFA-Untersuchung

Zustand	Cu / Si (Oberfläche)	Cu / Si (bulk)
Ausgangszustand	0,017	0,043
750 °C, 24 h	0,013	0,042
800 °C, 5 h	0,010	0,037
850 °C, 5 h	0,009	0,041

Im Verlauf der hydrothermalen Alterung fällt der Kupferanteil auf der Katalysatoroberfläche relativ zum Ausgangszustand ab. Diese wird vermutlich durch ein Zusammenwachsen der Poren hervorgerufen, so dass die Aktivkomponenten auf der Oberfläche nicht mehr zugänglich sind. Die Ergebnisse des Elementmappings (Kupfer/Silizium) mittels der REM/EDX-Untersuchung (Abbildung 27) bestätigen die getroffenen Aussagen. Ein Hinweis auf eine intrazeolithische Kupferphase der kupferhaltigen Beschichtung wird durch den Vergleich des Cu/Si-Verhältnisses auf der Oberfläche und im Katalysatorbulk [23,91] deutlich. Demzufolge kann angenommen werden, dass Kupfer in die Kanäle des Zeolithen integriert wird. In Abbildung 42 ist die intra- und extrazeolithische Kupferphase auf einem Partikel erklärt.

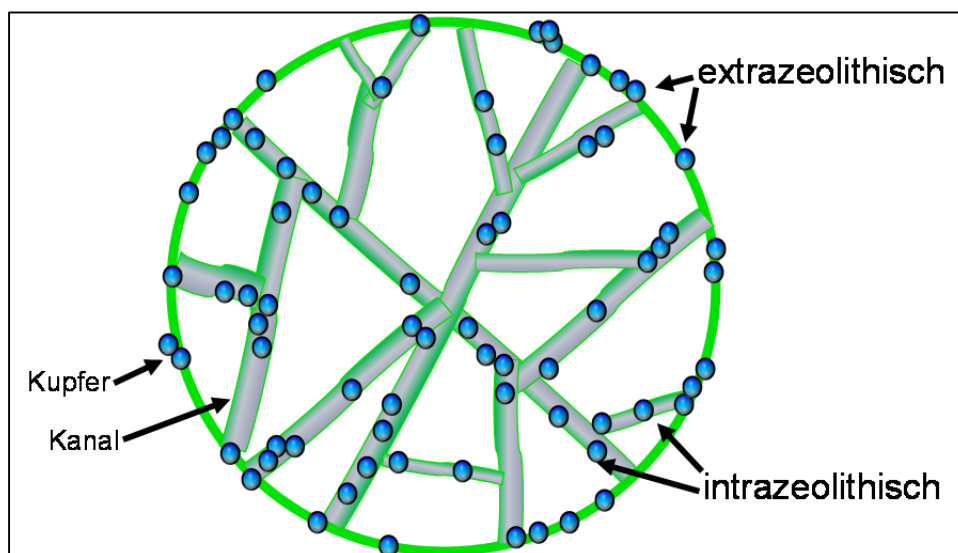


Abbildung 42: Intra- und extrazeolithische Kupferphase auf einem Partikel [23]

Zur detaillierten Analyse des Bindungszustandes der aktiven Komponente Kupfer wurden hochaufgelöste Spektren aufgezeichnet (Abbildung 43). Es zeigt die Cu 2p-Spektren der hydrothermal gealterten Kat_A1-Katalysatoren im Vergleich zum

Spektrum des unbehandelten Kat_A1-Katalysators. Bei den getemperten Katalysatoren sind eine zusätzliche Schulter sowie ein Shake-Up-Peak auf der hochenergetischen Seite zu erkennen. Shake-Up-Signale werden, wie bereits in Abschnitt 3.6 beschrieben, bei Cu(II)-Verbindungen beobachtet, während Cu(I) keinen Shake-Up-Peak zeigt. Alle untersuchten Kat_A1-Katalysatoren weisen bei 750 °C und 800 °C Shake-Up-Peaks auf. Nach thermischer Alterung für 5 Stunden bei 850 °C tritt der Shake-Up-Peak nur noch sehr schwach auf. Ab 800 °C wird eine Verschiebung zu niedrigen Bindungsenergien beobachtet.

Die hochaufgelösten Bindungsspektren der Kupferregion wurden einer rechnerischen Kurvenanpassung zur Detektion des chemischen Bindungszustands unterzogen. Hierfür wurde ein Modell verwendet, welches auf einem 30 %-igen Lorentz- und einem 70 %-igen Gauss Charakter der Fitfunktion beruht [73-75].

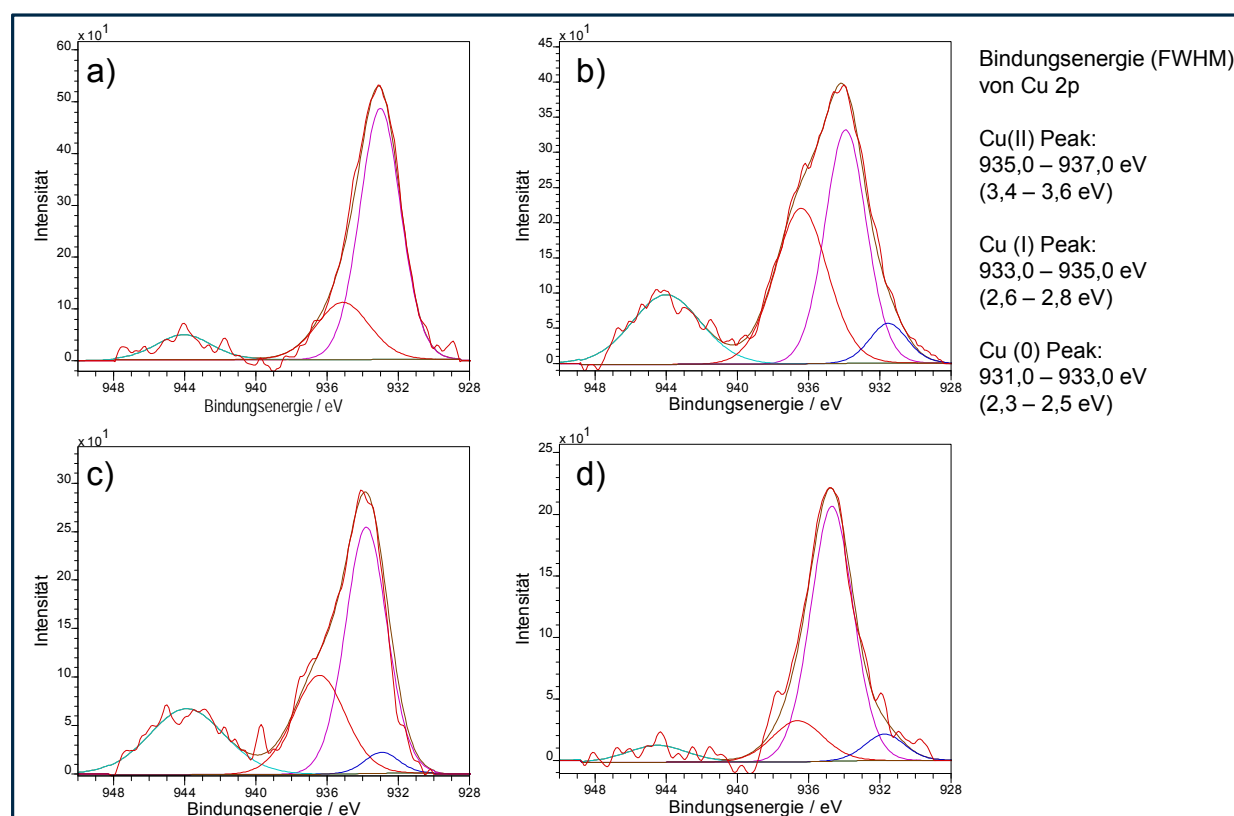


Abbildung 43: Fitanalyse der Cu 2p-Linie der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung; a) unbehandelt, b) 750 °C, 24 h, c) 800 °C, 5 h, d) 850 °C, 5 h

In Abbildung 43 lassen sich, mit Ausnahme der Ausgangsprobe des Katalysators Kat_A1, in den hydrothermal gealterten Katalysatoren drei für Kupfer charakteristische Peaks finden. In Tabelle 14 sind die aus den einzelnen Übersichtsspektren erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 14: Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A1-Katalysator im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Zustand	BE / eV (FWHM)			Flächenanteil / %		
	Cu(I) / eV	Cu(II) / eV	Cu(0) / eV	Cu(I) / %	Cu(II) / %	Cu(0) / %
Ausgangszustand	933,0 (2,7)	935,1 (3,5)	-	77,1	22,9	-
750 °C, 24 h	933,9 (2,7)	936,4 (3,5)	931,5 (2,5)	49,8	42,5	7,7
800 °C, 5 h	933,9 (2,7)	936,4 (3,4)	932,9 (2,4)	63,5	32,0	4,5
850 °C, 5 h	934,7 (2,8)	936,6 (3,4)	931,7 (2,5)	77,4	15,1	7,5

Die Analyse der Cu 2p-Region des unbehandelten Kat_A1-Katalysators (Abbildung 43 a)) zeigt den Hauptpeak bei BE = 933,0 eV. Die Halbwertsbreite von Cu(I) beträgt 2,7 eV (FWHM = engl.: full width at half maximum). Auf Basis der Kurvenanpassung der Cu 2p-Linie im hydrothermal gealterten Zustand für 24 Stunden bei 750 °C (Abbildung 43 b)) lassen sich drei Komponenten unterscheiden: eine Hauptkomponente Cu(I) bei 933,9 eV und zwei Nebenkomponten Cu(II) und Cu(0) bei 936,4 und 931,5 eV. Die ermittelte Halbwertsbreite von Cu(II) beträgt ca. 3,5 eV (FWHM), die von Cu(0) ca. 2,5 eV (FWHM). Des Weiteren lässt sich im hydrothermalen Zustand nach 5 Stunden bei 800 °C das Peaksignal auch in drei Kupferkomponenten zerlegen, jedoch führt diese Alterung zu einer Zunahme der Cu(I)-Ionen gegenüber der Alterung bei 750 °C. Nach der thermischen Alterung des Katalysators für 5 Stunden bei 850 °C (Abbildung 43 d)) wird die zweite Komponente bei BE = 935,9 eV noch kleiner und eine Zunahme von Cu(I) und Cu(0) ist erkennbar. Diese Ergebnisse lassen erkennen, dass das hochauflösende Spektrum des Kat_A1-Katalysators durch eine Überlagerung von Cu(I)-, Cu(II)- und Cu(0)-Beiträgen hervorgerufen wird. Unabhängig davon deuten die Shake-Up-Signale um 944 eV auf einen Cu(II)-Anteil an der SCR-Katalysatoroberfläche hin. Die ermittelten Werte passen gut mit den Bindungsenergien der Kupferkomponente aus der Literatur [23,78] überein. Die berichteten Bindungsenergien der Cu(I) 2p-Signale liegen hier zwischen 933,0 - 935,0 eV mit Halbwertsbreiten von 2,0 - 2,5 eV (FWHM), die der Cu(II) 2p-Signale zwischen

935,0 - 937,0 eV mit Halbwertsbreiten von 3,0 - 3,5 eV (FWHM). Cu(0)-Signale wurden 931,0 – 933,0 eV mit Halbwertsbreiten 2,0 - 2,5 eV (FWHM) beobachtet.

Tabelle 15 zeigt die Bindungsenergien der Cu 2p-Photoelektronen sowie die kinetischen Energien der Cu KLL-Augerelektronen der untersuchten Kat_A1-Katalysatoren. Zur Berechnung des Augerparameters α' für die Aktivkomponente Kupfer wurden die aus dem XPS-Spektrum erhaltenen Bindungsenergien (E_B) von Cu 2p und kinetischen Energien (E_{kin}) von Cu KLL bestimmt und nach Gleichung 25 miteinander verknüpft.

Tabelle 15: Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung

Zustand	BE / eV	KE / eV	α' / eV
Ausgangszustand	934,0	913,1	1847,1
750 °C, 24 h	934,4	913,5	1847,9
800 °C, 5 h	933,6	912,8	1846,4
850 °C, 5 h	933,5	912,4	1845,9
CuO [25]	933,8	917,6	1851,4
Cu₂O [25]	932,3	916,6	1848,9

Aus den berechneten Werten kann den Proben bzw. deren Aktivkomponente Kupfer ein chemischer Zustand zugeordnet werden. Um die erhaltenen Daten miteinander vergleichen zu können, bildet sich eine graphische Darstellung der Bindungs- und kinetischen Energien der Cu-Photoemissions und Augerlinien sowie deren Summe α' im Wagner-Plot an (Abbildung 44).

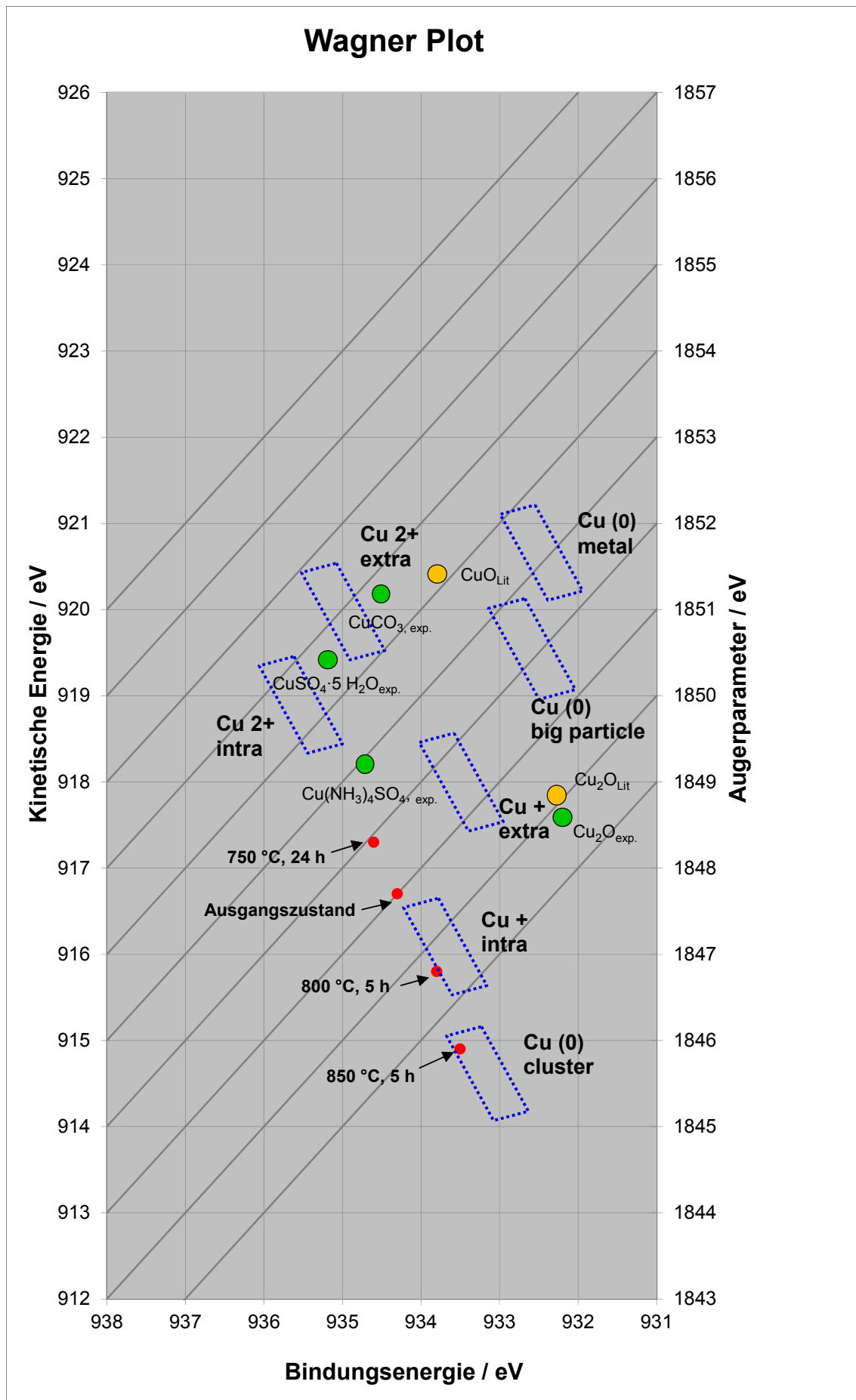


Abbildung 44: Wagner-Plot der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Die modifizierten Augerparameter α' unterscheiden sich zwar insgesamt wenig, können aber in einem Wagner-Plot voneinander differenziert werden. Die ermittelten Augerparameter α' der unbehandelten Kat_A1-Probe entsprechen noch dem Bindungszustand Cu(I) intra. Nach Alterung für 24 Stunden bei 750 °C liegt Kupfer bei 934,4 eV im Wagner-Plot zwischen der Cu(I) intra- und Cu(II) intra-Region vor. Bei der stärkeren hydrothermalen Alterung für 5 Stunden bei 850 °C verringert sich die Menge der Cu(II)-Komponente, sodass die Position im Wagner Plot am Rand der Cu(I) intra-Region erscheint. Aus der Abbildung 44 geht hervor, dass eine hydrothermale Alterung für 5 Stunden bei 850 °C zum Teil die Bildung von Cu(0)-Clustern verursacht. Dieses metallische Kupfer ist nicht mehr am SCR-Zeolithgerüst gebunden und kann sich durch eine Wanderung an der Oberfläche zu Clustern anhäufen [23,24].

4.2 Charakterisierung des KAT_A3-SCR-Katalysators

In diesem Abschnitt wird der kupferhaltige Zeolithtyp Kat_A3 bezüglich seiner SCR-Aktivität und thermischen Stabilität charakterisiert. Im Gegensatz zu Kat_A1 besitzt Kat_A3 als Grundlage der SCR-Beschichtung einen anderen kupferhaltigen Zeolithtyp, jedoch das gleiche Substrat. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, besitzt der Kat_A1-Katalysator eine geringe thermische Stabilität und bildet als Nebenreaktion N_2O . Zum Vergleich der unterschiedlichen Zeolithtypen werden die Eigenschaften der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren gegenübergestellt.

4.2.1 Katalytische SCR-Aktivität

Die Bestimmung der NO_x -Konvertierung des Kat_A3-Katalysators wurde, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, durchgeführt. Hierbei wurde der Gasvolumenstrom des Katalysators Kat_A3 auf $1.158 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, $2.317 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $3.475 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt, was bei einem Durchmesser von 1 Zoll und einer Länge von 3 Zoll einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h^{-1} , 60.000 h^{-1} bzw. 90.000 h^{-1} entsprach. Wie aus den vorangegangenen Untersuchungen hervorgeht, beeinflusst NO_2 die SCR-Aktivität. Die Umsätze der Stickoxide nehmen mit steigendem NO_2/NO_x -Verhältnis bis 50 % zu. Jedoch nimmt die NO_x -Konvertierung mit weiter zunehmendem NO_2 -Anteil ab. Dies wird damit erklärt, dass die SCR-Reaktion mit NO und NO_2 in einem 1:1-Verhältnis schneller verläuft als mit einem erhöhten Anteil von NO_2 (Abbildung 45). Dieses Ergebnis stimmt mit den Literaturdaten [13] sehr gut überein.

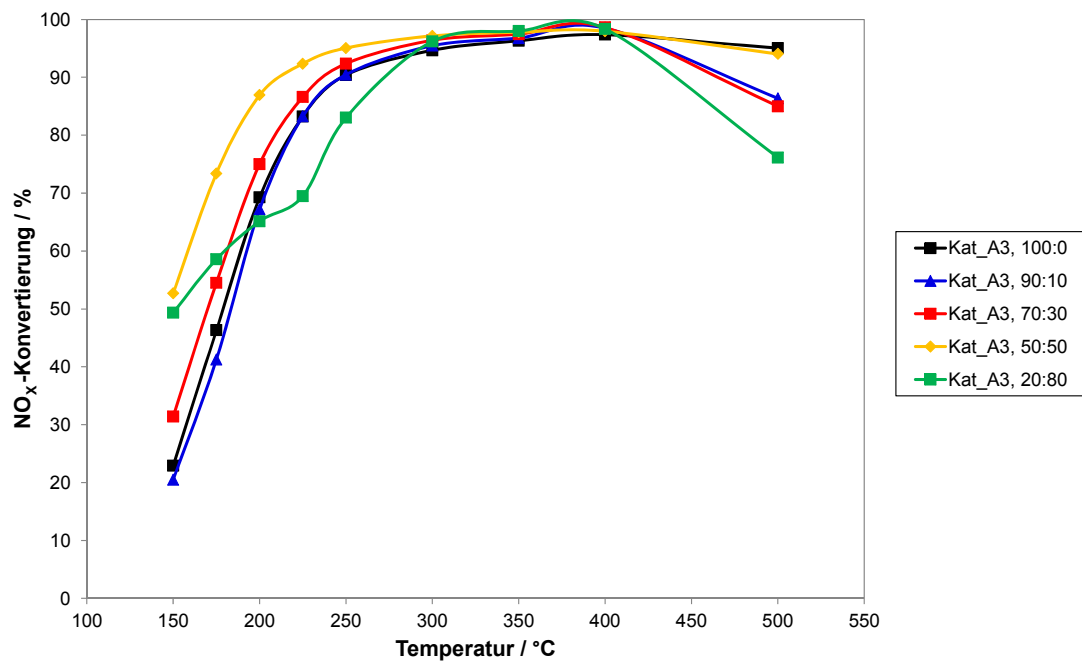


Abbildung 45: Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO₂-Verhältnisses, RG = 60.000 h⁻¹

In Abbildung 46 ist der Einfluss des NO:NO₂-Verhältnisses auf die N₂O-Menge dargestellt.

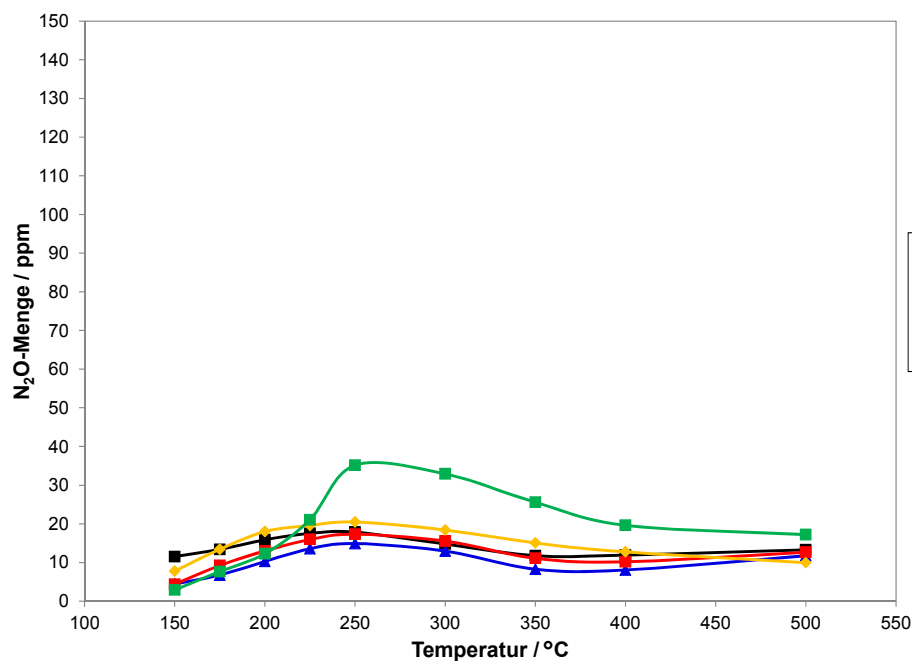


Abbildung 46: N₂O-Menge der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO₂-Verhältnisses, RG = 60.000 h⁻¹

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, wird die Bildung von N₂O durch die Reduktion von Stickoxiden bei hohem NO₂-Anteil ab 50 % gemäß Gleichung 8 begünstigt. Bei einem

hohen NO:NO₂-Gehalt (20:80) zeigt sich zwischen 150 °C und 250 °C eine erhöhte Bildung von N₂O (Abbildung 46). Wie aus Abschnitt 4.1 hervorgeht, kann die Bildung von N₂O über Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) als Zwischenprodukt unter 250 °C begünstigt werden. In Abbildung 47 wird die N₂O-Menge der Katalysatoren Kat_A1 und Kat_A3 im unbehandelten Zustand verglichen.

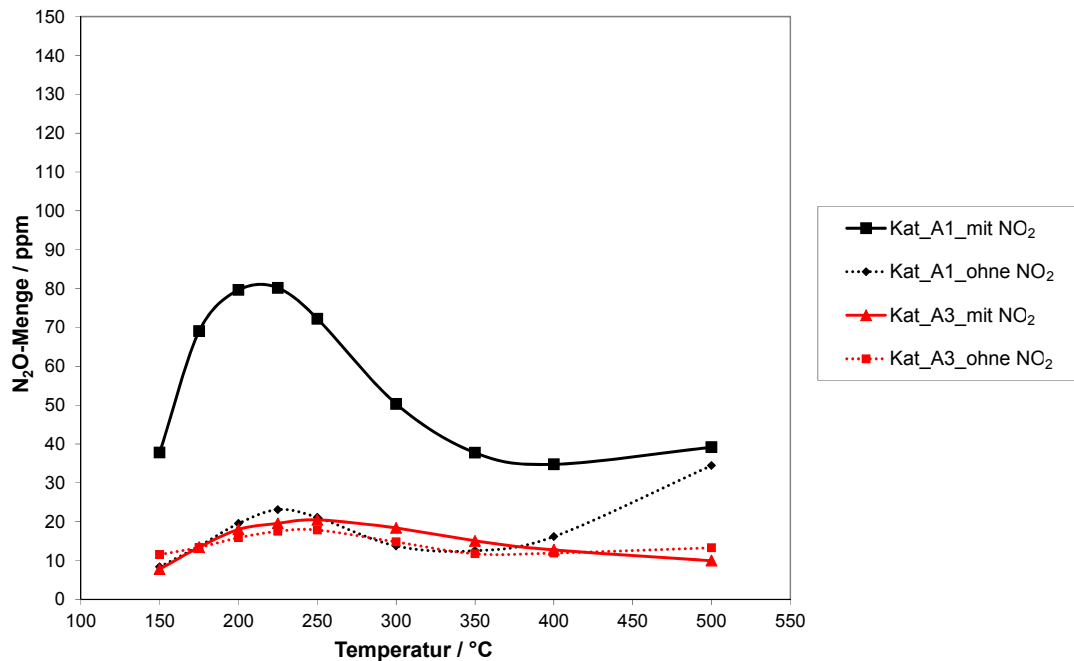


Abbildung 47: N₂O-Menge der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0 bzw. NO:NO₂ = 1:1, RG = 60.000 h⁻¹

Die N₂O-Bildung von Kat_A3-Katalysator ist deutlich geringer als die von Kat_A1. Der Kat_A1-Katalysator bildet zwischen 200 °C und 250 °C 80 ppm N₂O, wohingegen der Kat_A3-Katalysator nur 20 ppm bildet. Es zeigt sich, dass durch den kupferhaltigen *beta*-Zeolithtyp der Kat_A1-Beschichtung die Bildung von N₂O begünstigt wird. Eine weitere Eigenschaft für die Beurteilung der Aktivität des Katalysators Kat_A3 ist die Abhängigkeit von den Raumgeschwindigkeiten, welche zwischen 30.000 h⁻¹ und 90.000 h⁻¹ variiert werden. In Abbildung 48 sind die Untersuchungsergebnisse als Balkendiagramme dargestellt.

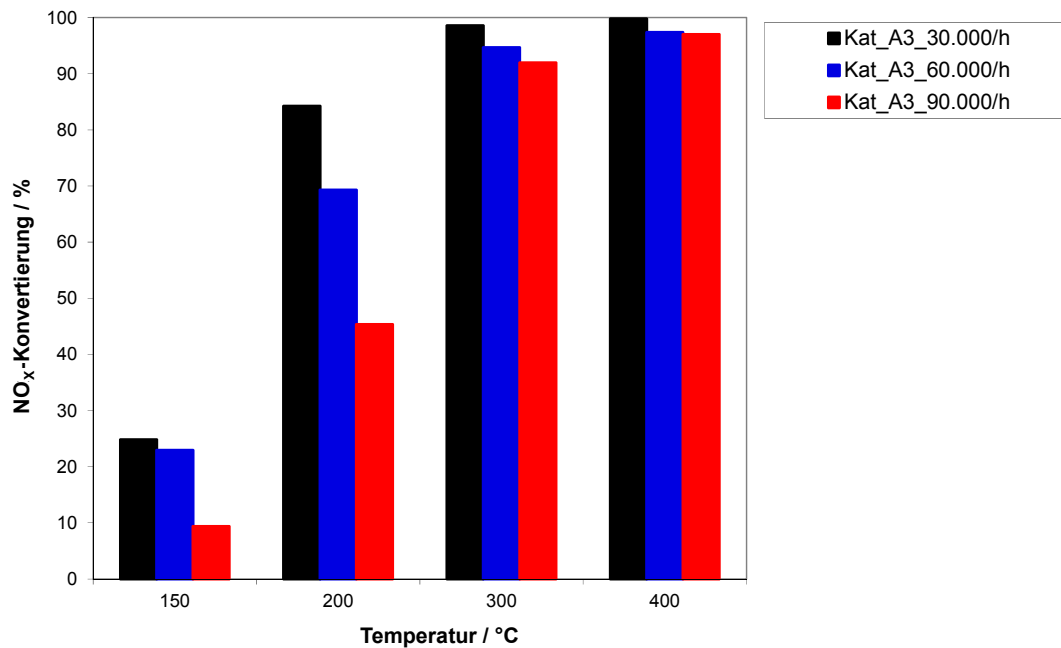


Abbildung 48: Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0

Die Ergebnisse für Temperaturen unterhalb 300 °C zeigen, dass sich der NO_x-Umsatz mit steigender Raumgeschwindigkeit verschlechtert. Der Kat_A3-Katalysator erreicht bei 300 °C mit einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h⁻¹ eine NO_x-Konvertierung von 82 %, während bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf 90.000 h⁻¹ nur noch 45 % der Stickoxide umgesetzt werden.

Um den thermischen Einfluss der kupferhaltigen SCR-Beschichtung auf die Aktivität und Stabilität beurteilen zu können, wurden die Kat_A3-Katalysatoren in einem Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal gealtert. In Abbildung 49 ist die NO_x-Konvertierung als Funktion der entsprechenden Reaktionstemperatur nach hydrothermalen Alterung dargestellt. Hierbei wurde der SCR-Katalysator Kat_A3 innerhalb eines Temperaturbereichs von 750 °C bis 950 °C thermisch gealtert.

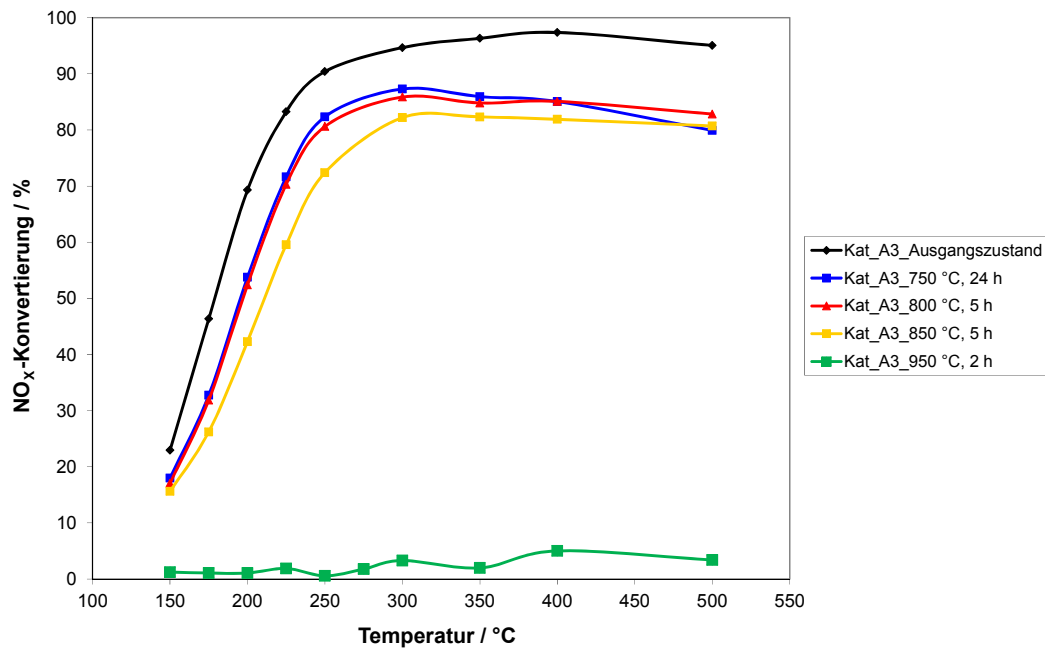


Abbildung 49: Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 60.000 h⁻¹

Die Aktivitätsuntersuchung an einem unbehandelten SCR-Katalysator Kat_A3 ergibt, dass die katalytische Reduktion der Stickoxide innerhalb eines Temperaturfensters von 150 °C und 250 °C im Vergleich zum Katalysator Kat_A1 bessere Umsätze zeigt. Die NO_x-Umsatzkurven verlaufen steiler und erreichen ab 300 °C bereits eine NO_x-Konvertierung von über 95%. Auch nach thermischer Alterung bis 850 °C ist eine Verschlechterung des NO_x-Umsatzes von nur 20 % zu beobachten. Es zeigt sich jedoch, dass bei 950 °C ein Einbruch der Katalysatoraktivität erfolgt (Abbildung 49). Mit einem 1:1 Mischungsverhältnis von NO und NO₂ (Abbildung 50) werden höhere NO_x-Konvertierungen erreicht als mit einem 1:0-Verhältnis.

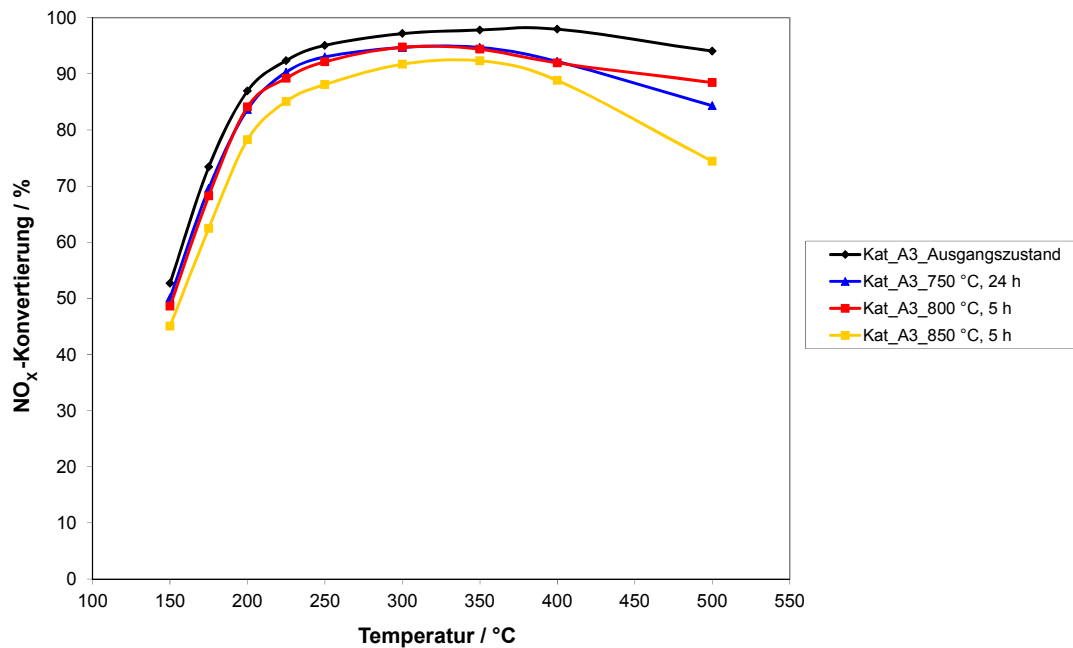


Abbildung 50: Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:1, RG = 60.000 h⁻¹

In Abbildung 51 wird die NO_x-Konvertierung im Ausgangszustand sowie im gealterten Zustand der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren verglichen.

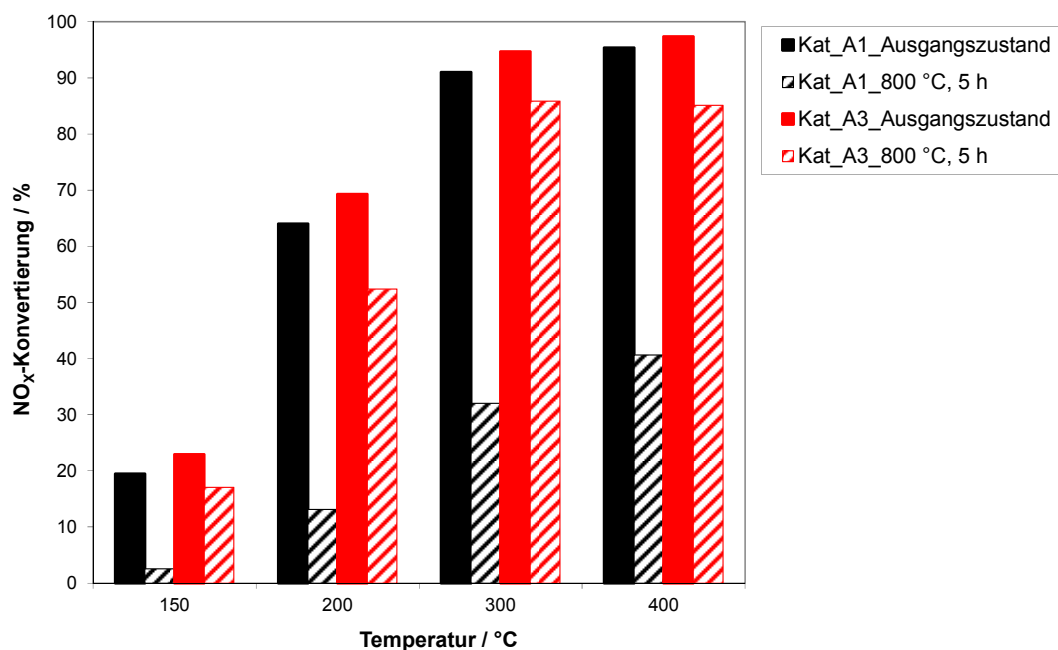


Abbildung 51: Katalytische Aktivität der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 60.000 h⁻¹

Mit dem kupferhaltigen Kat_A3-Katalysator werden deutlich höhere NO_x-Umsätze erzielt als mit dem Katalysator Kat_A1. Der NO_x-Umsatz des Kat_A3-Katalysators ist

nach fünfstündiger hydrothormaler Alterung bei 800 °C deutlich höher als bei Kat_A1. Der Kat_A1-Katalysator erreicht bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C einen NO_x-Umsatz von 10 % und bei 400 °C einen Umsatz von 40 %, wohingegen der Kat_A3-Katalysator bei 200 °C noch Umsätze von 50 % und bei 400 °C Umsätze von 85 % erreicht. Auch nach Alterung bei 850 °C wird im Falle von Kat_A3 ein NO_x-Umsatz von 85 % beobachtet, wohingegen die SCR-Aktivität von Kat_A1 nach Alterung kaum eine NO_x-Konvertierung aufweist. Diese Ergebnisse deuten an, dass die kupferhaltige SCR-Beschichtung des Kat_A3-Katalysators im Gegensatz zur Kat_A1-Beschichtung eine deutlich höhere thermische Stabilität aufweist.

In Abbildung 52 wird die NH₃-Speicherkapazität im unbehandelten sowie im gealterten Zustand von Kat_A1 und Kat_A3 nach jeweils gleichen Alterungsbedingungen verglichen. Hierbei wurde die theoretische NH₃-Speichermenge aus der Reaktionsphase (schraffierte Balken) berechnet und die desorbierte Menge aus der Desorptionsphase (gefüllte Balken) gemessen.

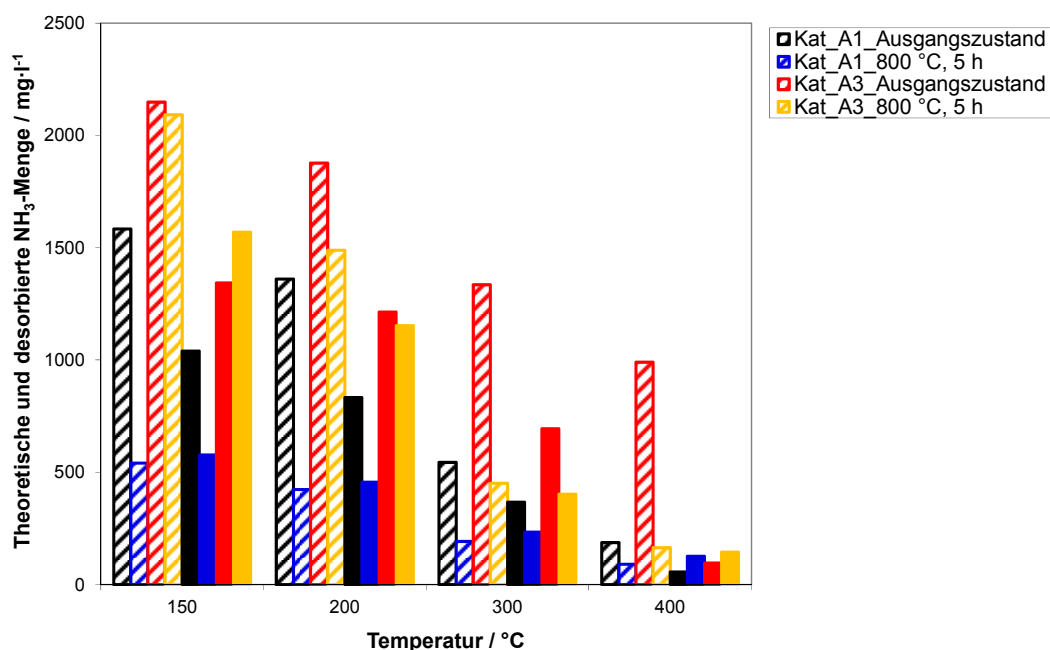


Abbildung 52: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH₃-Menge der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 60.000 h⁻¹

Wie aus Abbildung 52 zu entnehmen ist, besitzt die Kat_A3-Beschichtung generell eine höhere NH₃-Speicherkapazität als die SCR-Beschichtung des Kat_A1-Katalysators. Im Anhang 10.4 (Abbildung 116) sind alle Ergebnisse zur Untersuchung der NH₃-Speicherkapazität von Kat_A3 dargestellt. Mit steigender Reaktionstemperatur verlieren

beide SCR-Katalysatortypen an NH_3 -Speicherkapazität. Im Ausgangszustand ist der NH_3 -Verlust, wie in Abschnitt 3.7.2 beschrieben, aus der Differenz der theoretischen (schraffierte Balken) und desorbierten NH_3 -Menge (gefüllte Balken) des Katalysators Kat_A3 mit Werten bei 150 °C um 40 % etwas höher gegenüber dem NH_3 -Verlust beim Kat_A1-Katalysator, der 30 % aufweist (Abbildung 52). Nach hydrothormaler Alterung bei 800 °C ist der NH_3 -Verlust beider SCR-Typen geringer. Der Kat_A1-Katalysator weist einen NH_3 -Verlust bei 150 °C von unter 10 % auf, während der Kat_A3-Katalysator einen Verlust von 25 % aufweist. Dieser Verlust kann, wie in Abschnitt 4.1, auf eine NH_3 -Oxidation zurückgeführt werden.

4.2.2 REM/EDX-Untersuchung

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Struktur und die Oberflächenbeschaffenheit des Zeolithkatalysators Kat_A3 dargestellt. In den Abbildungen 53 a) und b) sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des SCR-Katalysators Kat_A3 im unbehandelten Zustand und in den Abbildungen 53 c) und d) die Auswirkung einer hydrothermalen Alterung für 5 Stunden bei 850 °C dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikel der Kat_A3-Beschichtung eine quadratische Form besitzen. Die Partikelgröße liegt bei etwa 3 µm. Im Gegensatz zu Kat_A1 verändert sich die Katalysatoroberfläche bei hoher thermischer Belastung kaum. Die gealterte Kat_A3-Beschichtung weist in dieser Darstellung (Abbildung 53 c)) eine glatte Oberfläche im Vergleich zu Kat_A1 (Abbildung 26) auf.

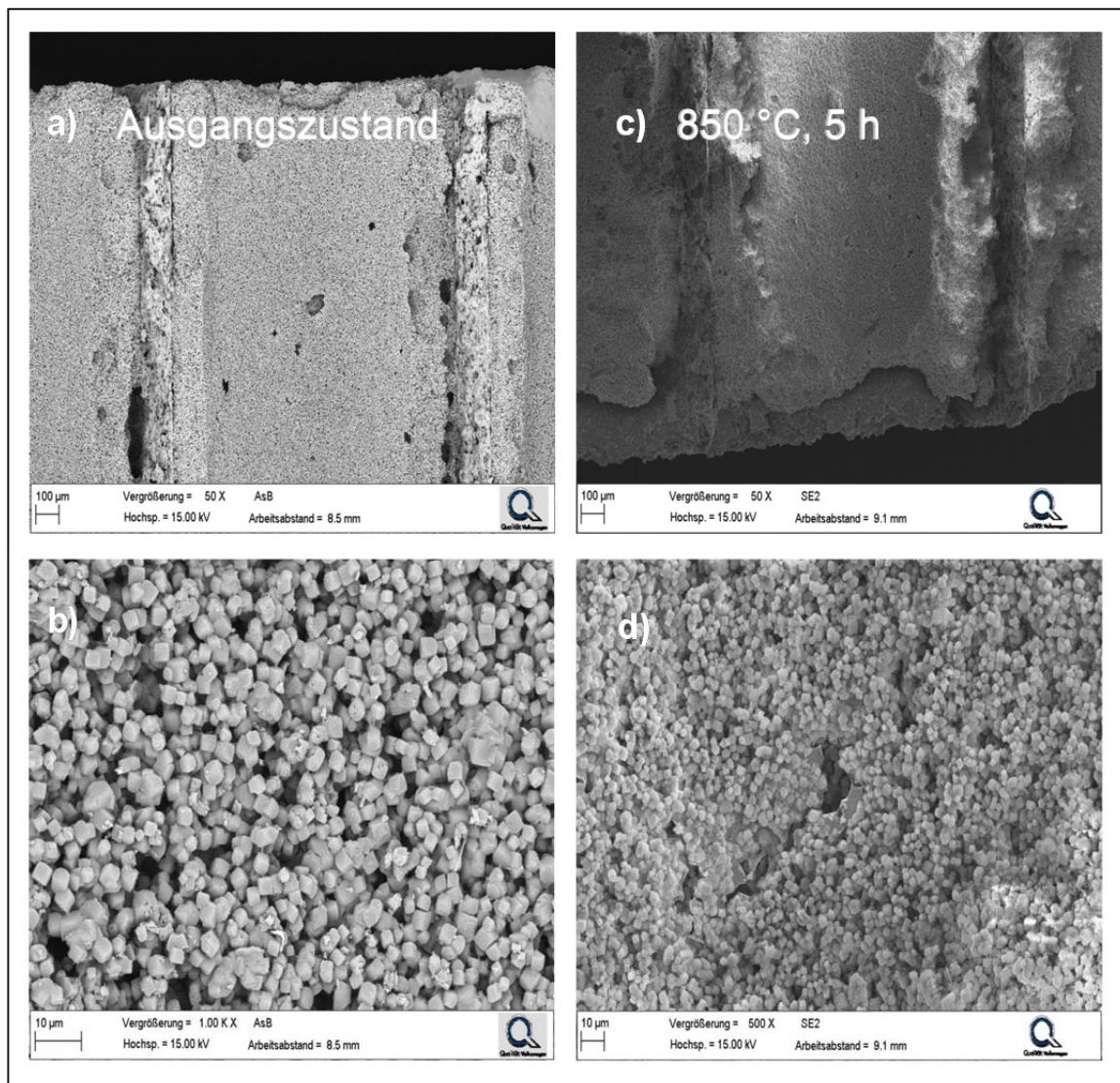


Abbildung 53: REM-Aufnahme eines Kat_A3-Katalysators; Vergleich unbehandelt (a) und b)) und gealtert für 5 Stunden bei 850 °C (c) und d))

4.2.3 N₂-Physisorptionsmessung

In diesem Abschnitt werden die spezifische Katalysatoroberfläche, die Porenstruktur sowie der Porendurchmesser eines Kat_A3-Katalysators diskutiert. Hierbei wurde die Untersuchung, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, durchgeführt. In Abbildung 54 sind die Adsorptions- und Desorptionsisotherme der N₂-Physisorptionsmessung an Kat_A3 dargestellt.

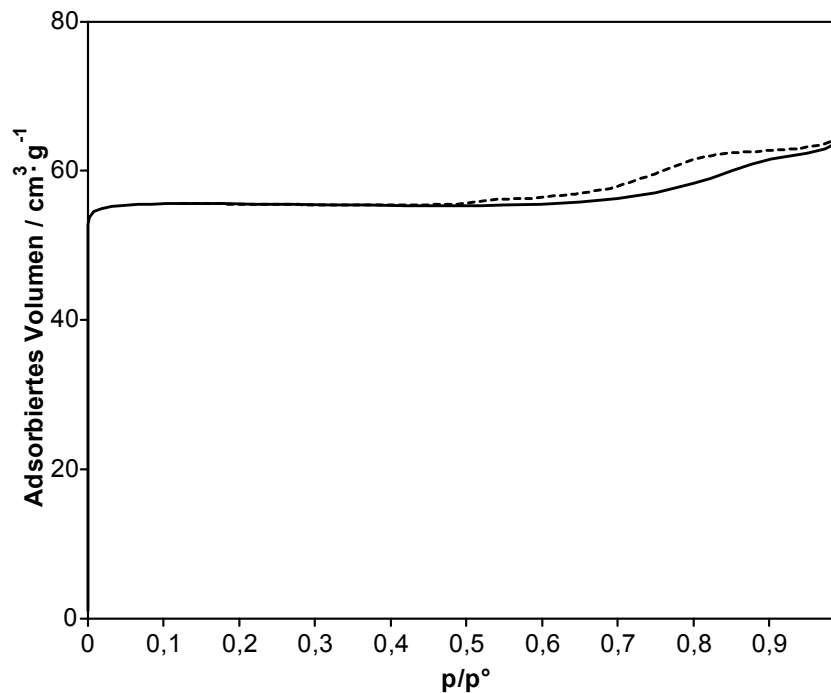


Abbildung 54: Typische Adsorptions- (durchgezogene Linie) und Desorptionsisotherme (gestrichelte Linie) eines Kat_A3-Katalysators mittels N₂-Physisorption

Die Adsorptionsisotherme ist vom Typ I gemäß der IUPAC-Klassifikation [66]. Somit ist der kupferhaltige Kat_A3-Zeolith ein mikroporöses System [71]. Dies wird durch die logarithmische Auftragung der Isotherme in Abbildung 55 ersichtlich, da die Adsorption bei einem niedrigen p/p° -Bereich von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ anfängt [71].

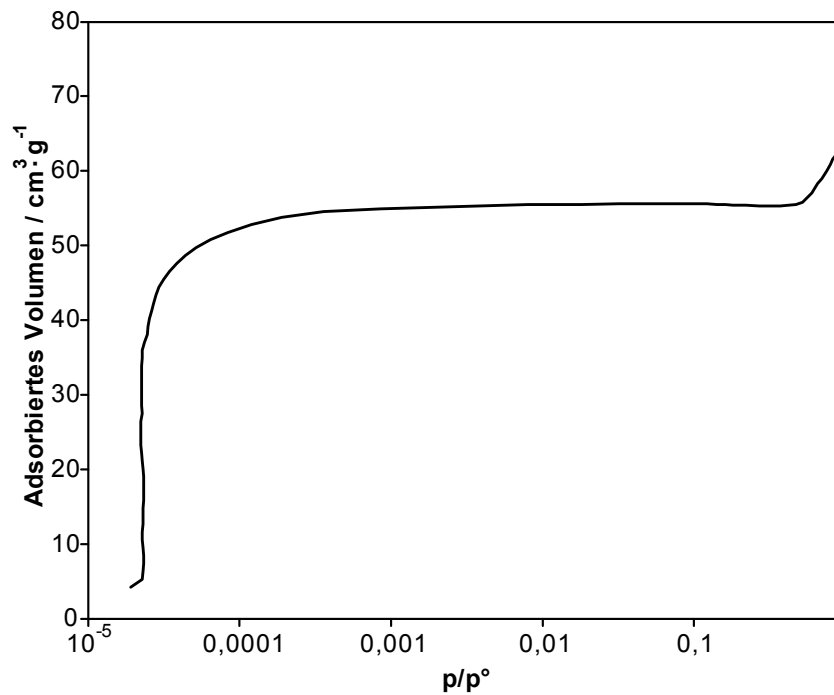


Abbildung 55: Logarithmische Auftragung der Adsorptionsisotherme eines Kat_A3-Katalysators mittels N_2 -Physisorption. Die Auftragung erfolgte auf Basis der in Abbildung 54 dargestellten Daten.

Zur Berechnung des Porendurchmessers aus den Adsorptionsisothermen der mikroporösen Kat_A3-Katalysatoren wurde die „Horvath-Kawazoe-Methode“ [66,67] verwendet. In Abbildung 56 ist die Verteilung des Porendurchmessers dargestellt.

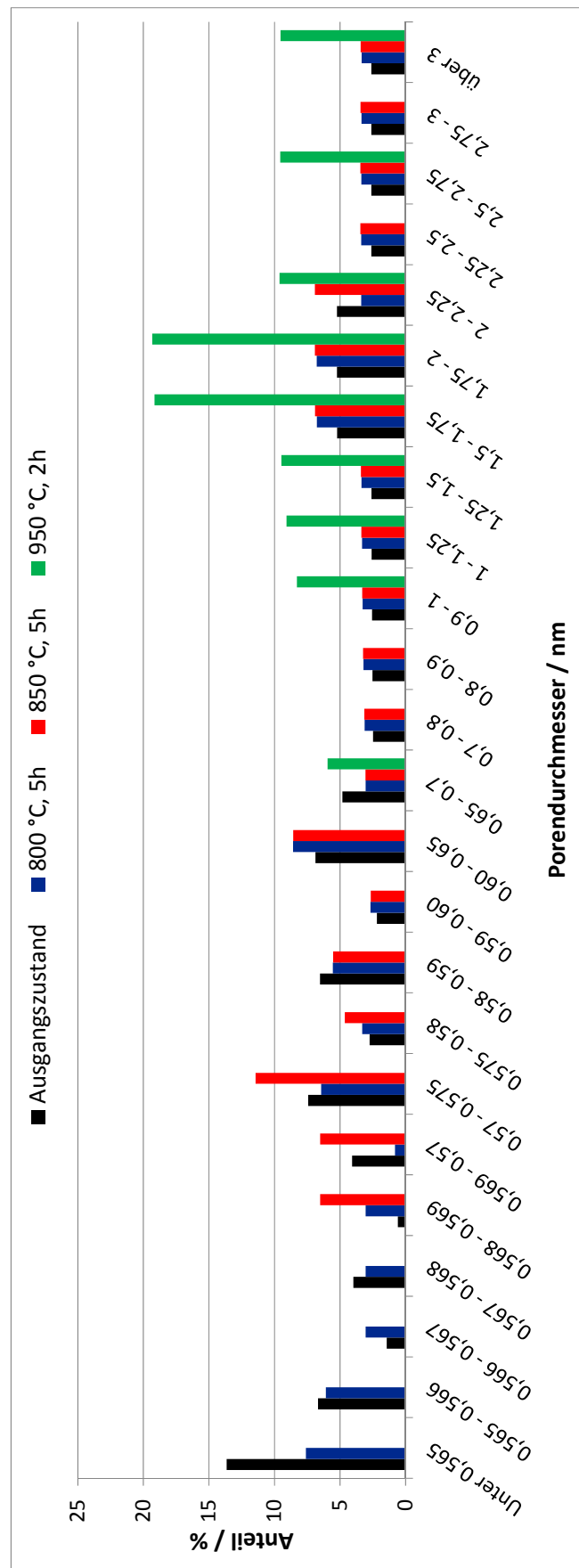


Abbildung 56: Porendurchmesserverteilung der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung nach der Horvath-Kawazoe-Methode

Die unbehandelte Kat_A3-Probe besitzt Mikroporen unterhalb 2 nm Porendurchmesser mit einem Anteil von ca. 85 %. Für Poren mit einem Porendurchmesser über 2 nm, der auf Mesoporen hinweist, liegt der Anteil bei ca. 15 %. In diesem Zusammenhang lässt sich vermutlich die Form der Hysterese im höheren p/p° -Bereich ab 0,5 in Abbildung 54 erklären. Die Untersuchung der Porengrößenverteilung für Proben mit Mesoporen im Bereich von 2 bis 50 nm wurde nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)-Methode eingesetzt. In der folgenden Literaturquelle [101] wird die Auswertung aus der Desorptionsisotherme nach BJH-Methode genauer beschrieben. Abbildung 57 zeigt das Porenvolumen des Kat_A3-Katalysators in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Nach der BJH- sowie der Horvath-Kawazoe-Methode besitzt der Katalysator neben Mikroporen auch Mesoporen.

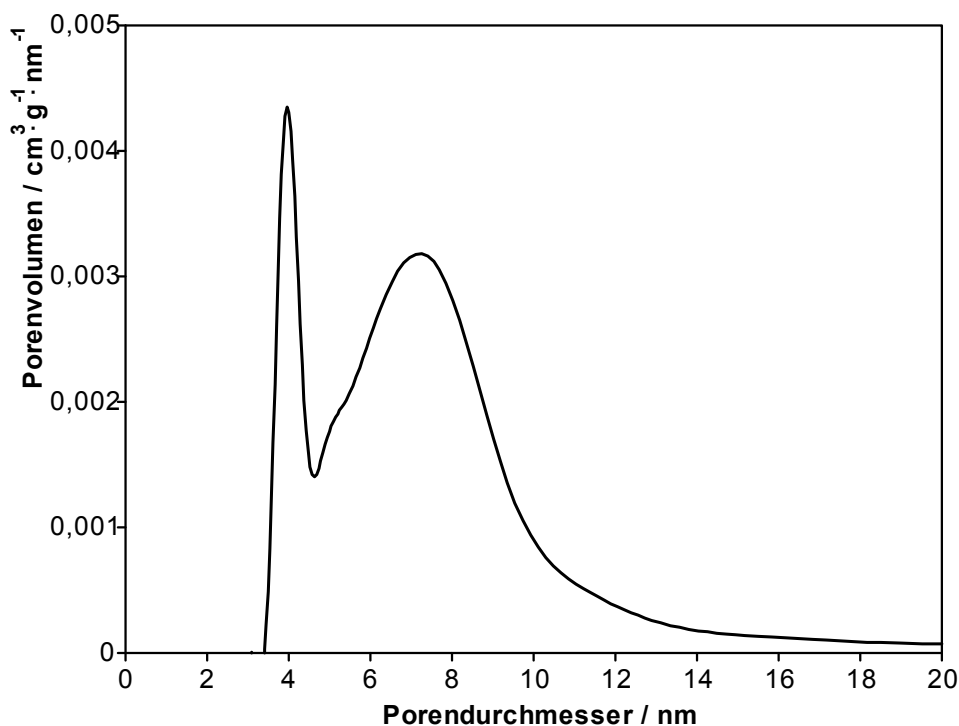


Abbildung 57: Porendurchmesserverteilung der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand nach der BJH-Methode

Zum besseren Vergleich der unterschiedlichen SCR-Zeolithtypen werden die Adsorptionsisothermen der Katalysatoren Kat_A1 und Kat_A3 im unbehandelten und bei 850 °C gealtertem Zustand in den Abbildungen 58 und 59 verglichen. Es ist ersichtlich, dass die Kat_A3-Probe im unbehandelten sowie im gealterten Zustand bereits bei einem niedrigen Druck $p/p^\circ > 0,01$ ein höheres Adsorptionsvermögen aufweist. Durch die hydrothermale Alterung für 5 Stunden bei 850 °C ist der

Kurvenanstieg der Adsorption von Stickstoff auf der Kat_A1-Beschichtung sehr gering. Dahingegen zeigt der Kat_A3-Katalysator ein noch relativ gutes Adsorptionsverhalten.

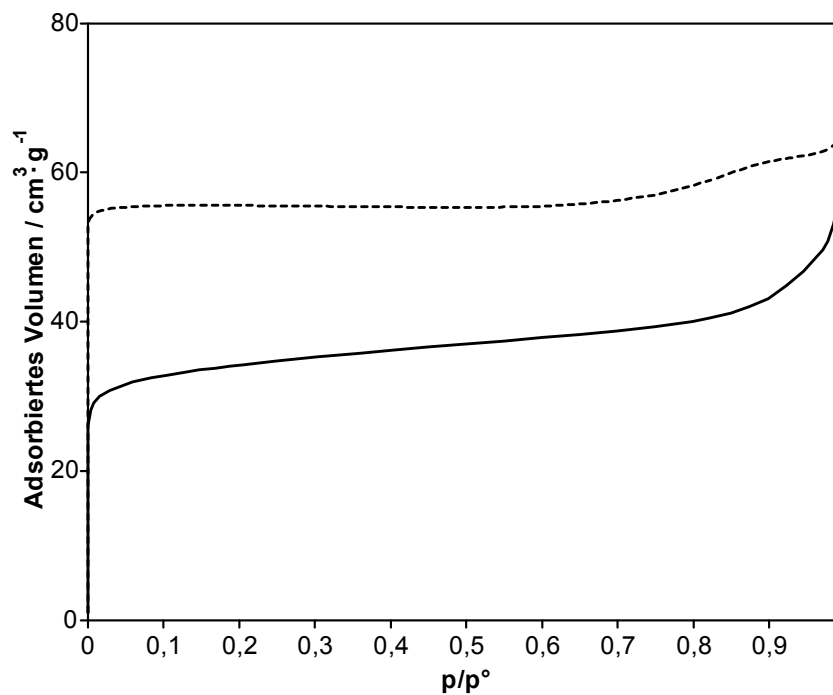


Abbildung 58: Adsorptionsisotherme der Kat_A1 (durchgezogene Linie)- und Kat_A3-Katalysatoren (gestrichelte Linie) mittels N₂-Physisorption im unbehandelten Zustand

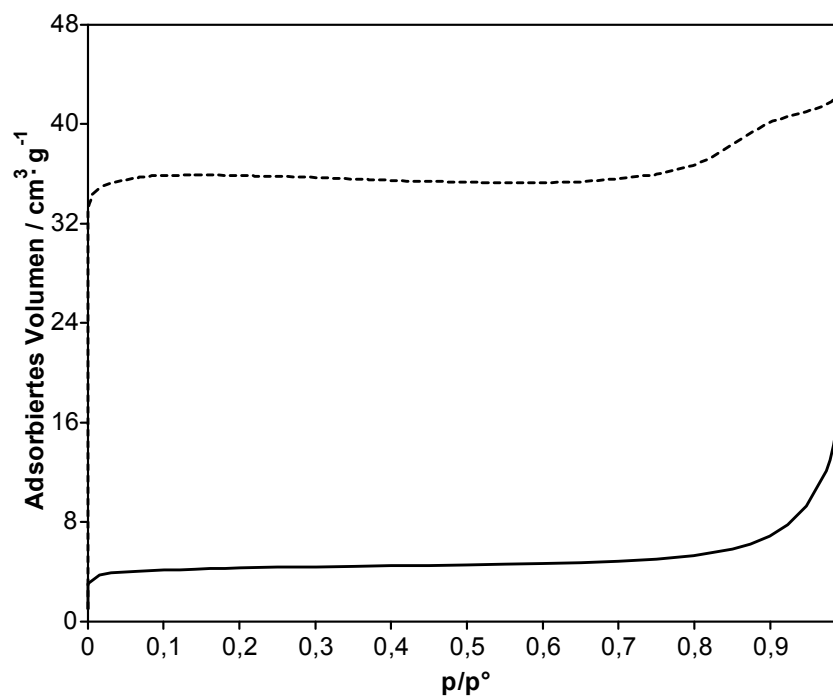


Abbildung 59: Adsorptionsisotherme der Kat_A1 (durchgezogene Linie)- und Kat_A3-Katalysatoren (gestrichelte Linie) mittels N₂-Physisorption nach Alterung für 5 Stunden bei 850 °C

Die Ergebnisse der spezifischen Katalysatoroberfläche der Kat_A3-Katalysatoren zeigen ein ähnliches Verhalten. In Abbildung 60 sind die spezifischen Oberflächen von Kat_A3 nach der BET-Methode [65] vor und nach hydrothermalen Alterung dargestellt

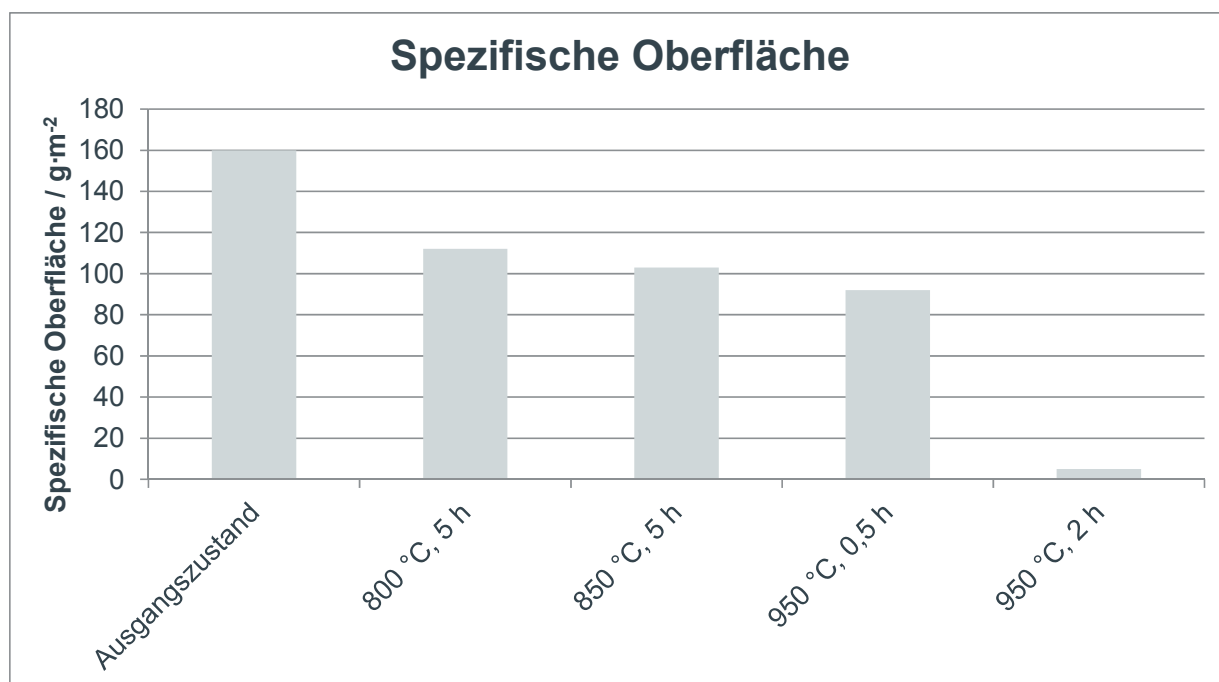


Abbildung 60: Spezifische Oberflächen der Kat_A3-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothemaer Alterung

Die Katalysatoroberfläche des Kat_A3-Katalysators verringert sich mit zunehmender hydrothemaer Alterung. Der unbehandelte Katalysator besitzt eine spezifische Oberfläche nach der BET-Methode [65] von $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nach Alterung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 Stunden wird die spezifische Oberfläche zu $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Für die Alterung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 Stunden bis $950 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der BET-Oberfläche ($\sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Im Gegensatz dazu zeigt der Kat_A1-Katalysator nach thermischer Alterung für 5 Stunden bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ eine BET-Oberfläche von lediglich $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nach Alterung für 2 Stunden bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert sich jedoch die spezifische Katalysatoroberfläche des Kat_A3-Katalysators auf $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Insgesamt zeigt sich bis zu einer Temperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ eine höhere thermische Stabilität der Kat_A3-Beschichtung im Vergleich zu der von Kat_A1. Erst die Alterung für 2 Stunden bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer völligen Desaktivierung des kupferhaltigen Kat_A3-Katalysators.

4.2.4 Ammoniak-Chemisorption

Zur Ermittlung der chemisorbierten Ammoniakmenge auf dem Kat_A3-Katalysator wurde eine statische NH_3 -Chemisorptionsuntersuchung durchgeführt. Der Ablauf der Messung sowie die Auswertung der Messergebnisse werden in Abschnitt 3.4 erläutert. In Abbildung 61 ist das adsorbierte NH_3 -Volumen des Kat_A3-Katalysators in Abhängigkeit des Ammoniakdruckes dargestellt. Das chemisorbierte NH_3 -Volumen wurde aus der Differenz der 1. Adsorptionsisothermen (Physisorption + Chemisorption) zur 2. Adsorptionsisothermen (Physisorption) bestimmt.

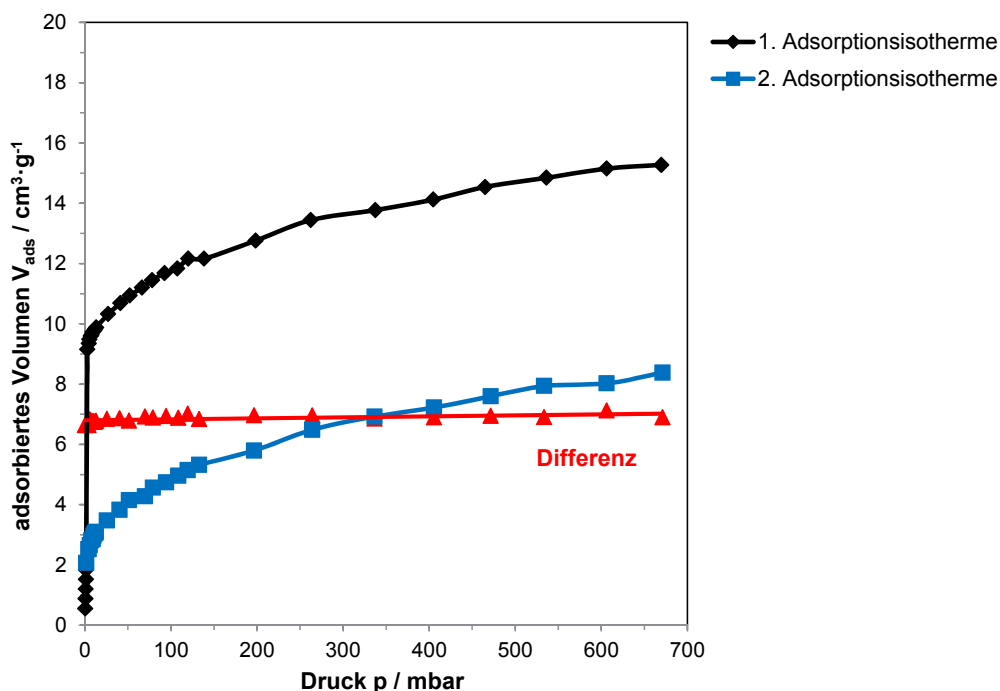


Abbildung 61: NH_3 -Chemisorption des Kat_A3-Katalysators

Im unbehandelten Zustand chemisorbiert der Kat_A3-Katalysator eine Ammoniakmenge von $6,81 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Hierbei beträgt die physisorbierte NH_3 -Menge auf dem Kat_A3-Katalysator 56 % der Gesamtmenge. Um den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die chemisorbierte Ammoniakmenge des SCR-Katalysators beurteilen zu können, wurden weitere Messungen an gealterten Katalysatoren durchgeführt. In Abbildung 62 und in der dazugehörigen Tabelle 16 sind die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt.

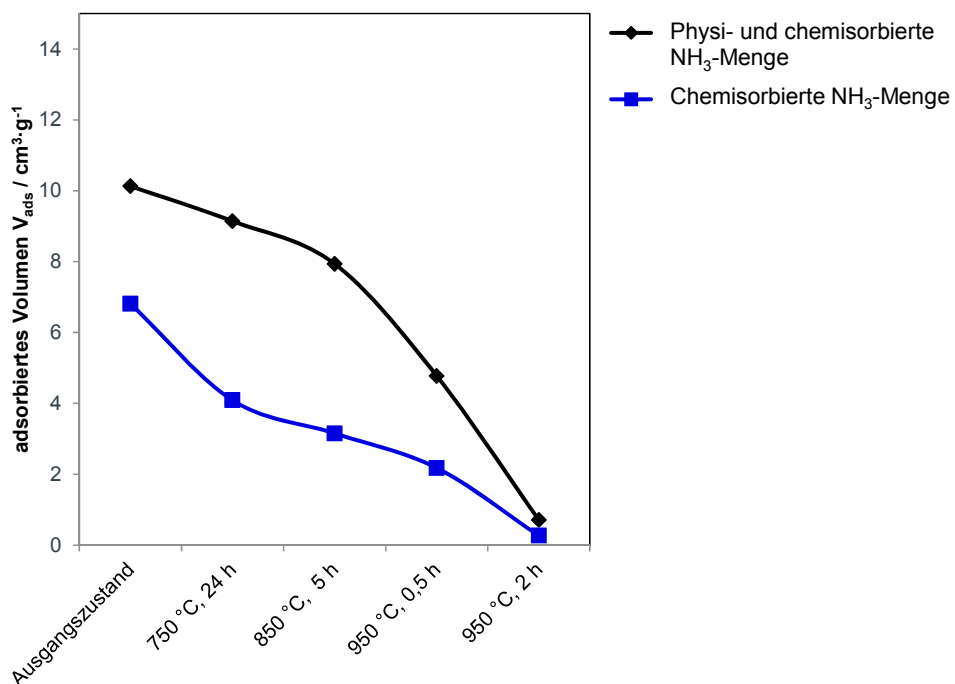


Abbildung 62: NH₃-Chemisorptionsmenge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Tabelle 16: NH₃-Chemisorptionsmenge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Zustand	Chemisorbierte NH ₃ -Menge / cm ³ · g ⁻¹
Ausgangszustand	6,81
750 °C, 24 h	4,09
850 °C, 5 h	3,15
950 °C, 0,5 h	2,18
950 °C, 2 h	0,27

Mit zunehmender Alterung nimmt die chemisorbierte NH₃-Menge von 6,81 auf 0,27 cm³·g⁻¹ ab. Dieses Ergebnis stimmt mit den Literaturdaten [20,84,85,86] sehr gut überein und wurde damit erklärt, dass sich die Adsorptionsfähigkeit von Zeolithen wie Fe-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Cu-*beta*, aufgrund abnehmender Acidität nach thermischer Alterung bei 600 °C für 20 Minuten verringert. Die Messungen zur Bestimmung der Ammoniakspeicherkapazität wurden mittels temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) mit einer Aufheizrate von 20 °C / min durchgeführt.

4.2.5 Röntgenbeugung (XRD)

Um weitere Informationen über die Kat_A3 SCR-Katalysatoren bezüglich ihrer Strukturänderung nach hydrothormaler Alterung zu erhalten, wurden Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. In Abbildung 63 sind die Beugungsreflexe der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach hydrothormaler Alterung dargestellt.

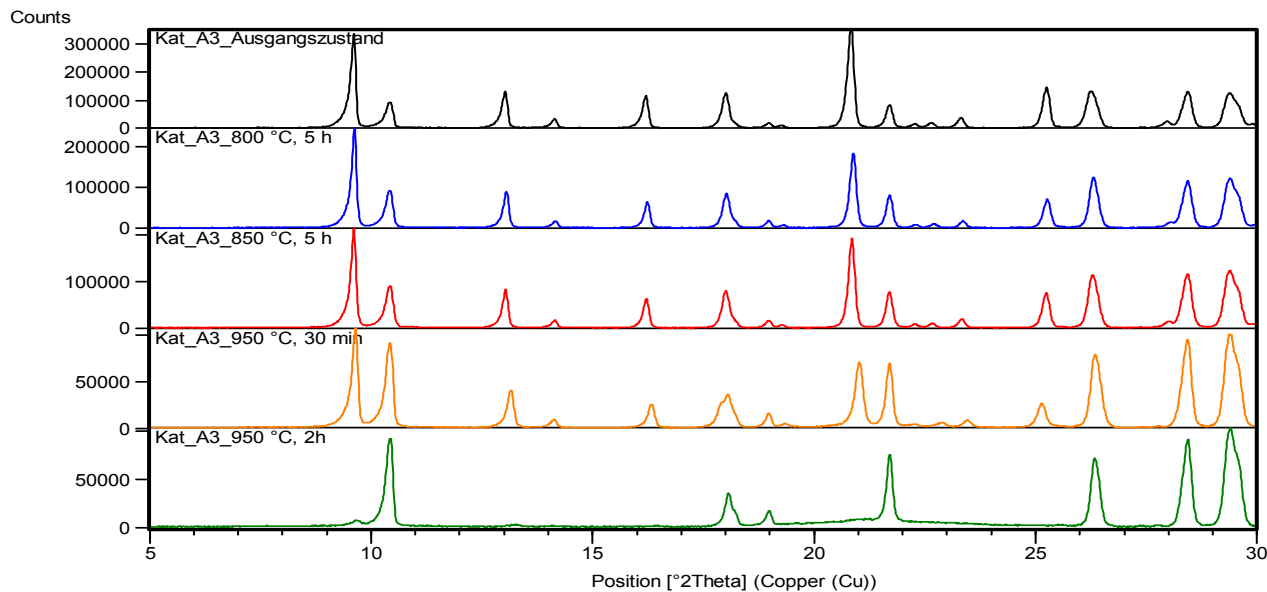


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Wie man Abbildung 63 entnehmen kann, ist eine Überlagerung des kupferhaltigen SCR-Beschichtungs- und des Substratsignals zu beobachten. Die für die eingesetzte Beschichtung typischen Reflexe geben einen Hinweis auf eine *Chabasit*-Zeolithstruktur: $2\theta = 9,6^\circ, 13,0^\circ, 14,1^\circ, 16,2^\circ$ und $20,8^\circ$. Die Reflexe des Kupfers werden jedoch nicht gefunden. Der *Chabasit*-Zeolith besitzt ein 8er-Ringsystem und hat einen Durchmesser von $5,5 \times 5,5 \text{ \AA}$ [40,86]. Die Kristallstruktur von *Chabasit*-Zeolith ist im Anhang 10.8 (Abbildung 124) dargestellt. Im Gegensatz zu Kat_A1 ist Kat_A3 ein engporiger Zeolith. Die Lage der Substratreflexe von Cordierit stimmt mit den Daten aus der ICSD-Datenbank überein. Für weitere Informationen sei auf diverse Literaturquellen verwiesen [40].

Um die Röntgendiffraktogramme der gealterten Proben von Kat_A3 zu vergleichen, wurde die Beugungsreflexe auf den Substrat bezogen und auf den Intensitätspunkt

$2\theta = 10,4^\circ$ normiert. Nach hydrothormaler Alterung wird eine Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe im Vergleich zum Ausgangszustand beobachtet (Abbildung 64 und 65). Hinzu kommt, dass die Beugungsreflexe der Beschichtung ($2\theta = 9,6^\circ, 13,0^\circ, 14,1^\circ, 16,2^\circ, 20,8^\circ$ und $25,2^\circ$) zu größeren 2θ -Werten verschoben sind. Hierbei verschieben sich die Reflexe von der unbehandelten zur gealterten Probe um etwa $0,2^\circ$. Die Verschiebung der Peakreflexe zu höheren Winkeln weist auf eine Verkleinerung der Elementarzelle der Kat_A3-Probe hin [51,90]. Zudem werden die Beugungsreflexe der Kat_A3-Beschichtung breiter. In Tabelle 17 werden die Intensitätsverhältnisse der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 9,6^\circ$ und des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ verglichen. Hierbei wird deutlich, dass die Intensitäten der Beschichtungsreflexe bei $2\theta = 9,6^\circ$ relativ zu den Reflexen des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ abnehmen. Diese Beobachtung kann durch eine Zerstörung des Zeolithstrukturs bei höherer Temperaturbehandlung erklärt werden.

Tabelle 17: XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Beschichtung ($9,6^\circ$):Substrat ($10,4^\circ$)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	3,70
800 °C, 5 h	2,62
850 °C, 5 h	2,35
950 °C, 0,5 h	1,17
950 °C, 2 h	0,07

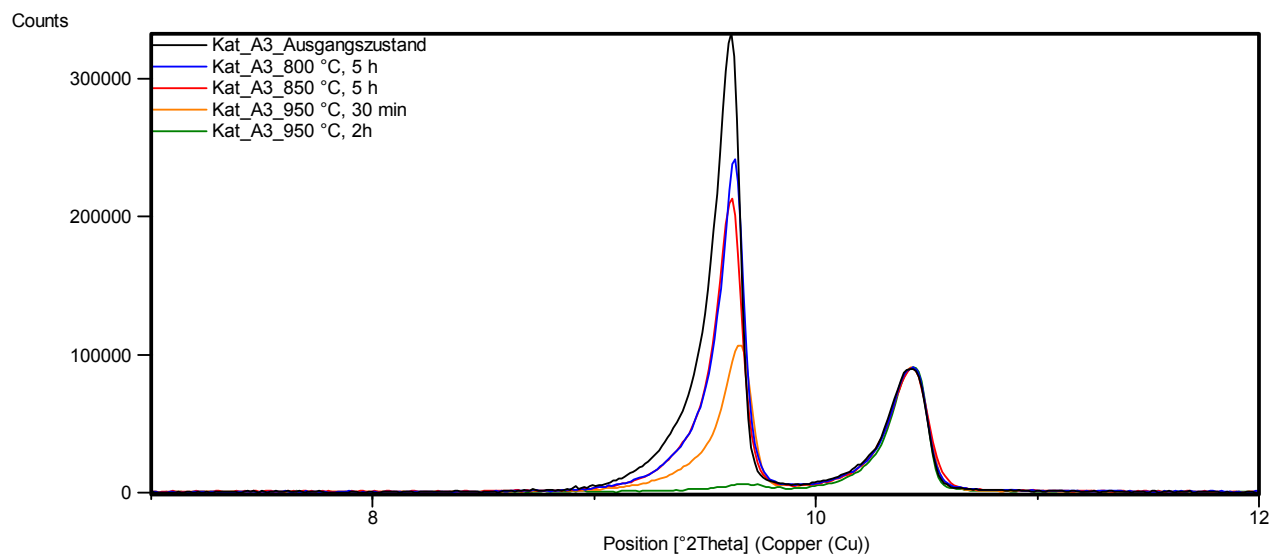


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $7^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

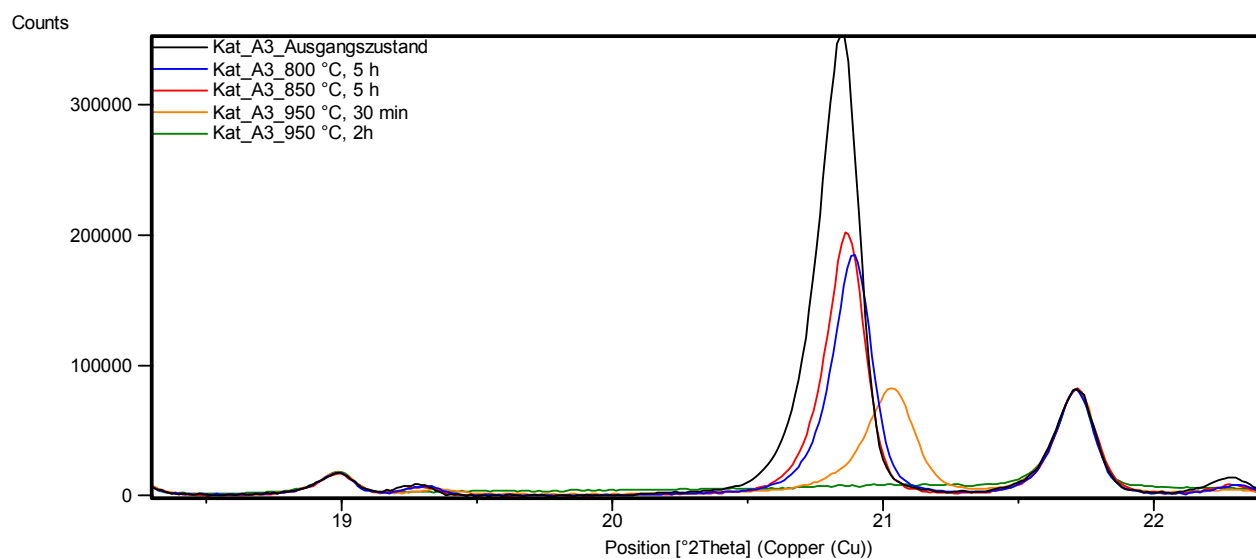


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $17,5^\circ \leq 2\theta < 22,5^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

4.2.6 Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um den thermischen Einfluss auf die Bindungszustände des Kupfers in der Kat_A3-Beschichtung beurteilen zu können, wurden mit den gealterten Proben XPS-Untersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 66 ist ein Übersichtsspektrum der unbehandelten SCR-Probe des Kat_A3-Katalysators dargestellt. Dieses und die folgenden Spektren wurden auf das C 1s-Signal bei 285,0 eV bezogen, um die Messungen untereinander vergleichen zu können [73-75].

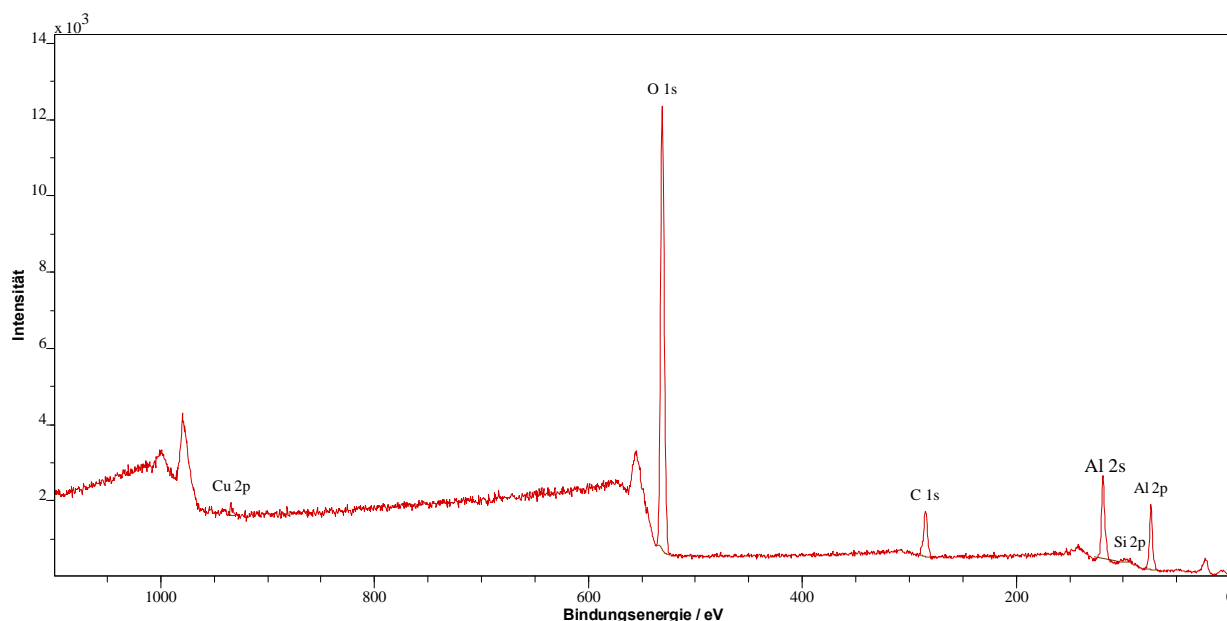


Abbildung 66: XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten Kat_A3-Katalysators

Das Übersichtsspektrum zeigt, dass in dem unbehandelten Zeolithkatalysator Kat_A3 die Elemente Si, C, O, Al und Cu enthalten sind. In der nachfolgenden Tabelle 18 sind die Bindungsenergien der typischen Elemente auf der unbehandelten und gealterten Kat_A3-Katalysatoroberfläche zusammengefasst.

Tabelle 18: XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

	BE / eV				
Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Al 2p	Cu 2p
Ausgangszustand	285,0	531,1	102,4	74,5	934,2
750 °C, 24 h	285,0	531,6	103,1	74,9	934,3
800 °C, 5 h	285,0	531,7	102,8	75,2	934,2
850 °C, 5 h	285,0	531,6	103,1	75,1	934,6
950 °C, 2 h	285,0	531,4	102,8	74,1	935,1

Die XPS-Elementkonzentrationen an der Katalysatoroberfläche gealterten und unbehandelten Proben des Kat_A3-Katalysators sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: XPS-Elementkonzentrationen der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

	Elementkonzentrationen / at-%				
Zustand	C	O	Si	Al	Cu
Ausgangszustand	14,2	52,0	3,0	27,4	3,4
750 °C, 24 h	14,3	53,7	5,1	26,6	0,3
800 °C, 5 h	9,4	53,2	5,7	28,2	3,5
850 °C, 5 h	9,2	57,6	5,9	26,8	0,5
950 °C, 2 h	7,3	57,9	6,4	27,8	0,6

Aus der Gegenüberstellung der vier Alterungszustände zeigt sich, dass die Oberflächen der Katalysatoren durch die thermische Behandlung deutlich verändert worden sind. Mit höheren Alterungstemperaturen steigen die Anteile der Elemente Sauerstoff O und Silizium Si, während die Anteile an Kohlenstoff C und Kupfer Cu auf der Oberfläche geringer werden. Jedoch wurde die Kupfermenge nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C für diese Betrachtung außer Acht gelassen, da der Wert unplausibel ist. Wie bereits in Abschnitt 4.1.6 beschrieben, sind die Kupferatome vermutlich aufgrund des Zusammenwachsens der Poren nicht mehr zugänglich. Um die Veränderung der Katalysatoroberfläche der Kat_A1- und der Kat_A3-Beschichtung nach der Temperaturbehandlung genauer betrachten zu können, wurden die Konzentrationen der beteiligten Elemente Silizium, Aluminium und Kupfer ins Verhältnis gesetzt. Die Cu/Si_{bulk}-Verhältnisse des gesamten Katalysators (bulk) wurden mittels RFA-Untersuchungen ermittelt.

Tabelle 20: Verhältnis zwischen Kupfer und Silizium auf der Kat_A1- und Kat_A3-SCR-Oberfläche im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung

Zustand	Cu / Si (Kat_A1: Oberfläche)	Cu / Si (Kat_A3: Oberfläche)	Al / Si (Kat_A3: Oberfläche)	Cu / Si (Kat_A3: bulk)
Ausgangszustand	0,017	1,125	9,031	0,047
750 °C, 24 h	0,013	0,049	5,233	0,048
800 °C, 5 h	0,010	0,605	4,910	0,045
850 °C, 5 h	0,009	0,081	4,541	0,049
950 °C, 2 h	-	0,083	4,354	0,028

Das Verhältnis von Cu/Si und Al/Si auf der Oberfläche und im Volumen des Katalysators führt Tabelle 20 auf. Im Verlauf der hydrothermalen Behandlung fällt der Kupferanteil an der Katalysatoroberfläche bei beiden SCR-Beschichtungstypen relativ zum Ausgangszustand ab. Eine Abweichung des Cu/Si-Verhältnisses an der Katalysatoroberfläche zwischen thermisch bei 800 °C gealterten und unbehandelten Proben wird vor allem für Kat_A1 beobachtet (40 %), während Kat_A3 eine Abweichung von 46 % aufweist. Nach 2 Stunden bei 950 °C wurde das Cu/Si im Volumen aufgrund der geringen Menge vernachlässigt. Wie aus den vorangegangenen Untersuchungsergebnissen hervorgeht, könnte eine mögliche Begründung für die Verringerung der Kupfermenge an Oberfläche entweder die Migration von Cu-Atomen in die Poren unter den hydrothermalen Bedingungen sein oder eine inhomogene Verteilung aufgrund von Clusterbildung. Ein Hinweis auf intrazeolithisches Kupfer an der Oberfläche von Kat_A3 wird durch den Vergleich des Cu/Si-Verhältnisses an der Oberfläche und im Katalysatorvolumen erhalten (Abbildung 42) [23,91]. Tabelle 20 zeigt, dass der absolute Kupfergehalt nach der jeweiligen thermischen Belastung annähernd gleich ist, jedoch der Kupfergehalt in der Beschichtung relativ zum Ausgangszustand abnimmt. Dies lässt den Schluss zu, dass Kupfer nach thermischer Alterung in die Poren des Zeolithen integriert wurde. Weiterhin wurden hochaufgelöste Cu 2p, Si 2p, O 1s und C 1s XP-Spektren aufgenommen. Die hochaufgelösten Bindungsspektren der Kupferregion von Kat_A3 wurden mittels unterschiedlicher chemischer Zustände gefittet: Shake-Up Peaks zwischen 940,0 – 950,0 eV, Cu(II)-Peaks zwischen 935,0 – 937,0 eV und Cu(I)-Peaks zwischen 932,0 – 934,0 eV. (Abbildung 67).

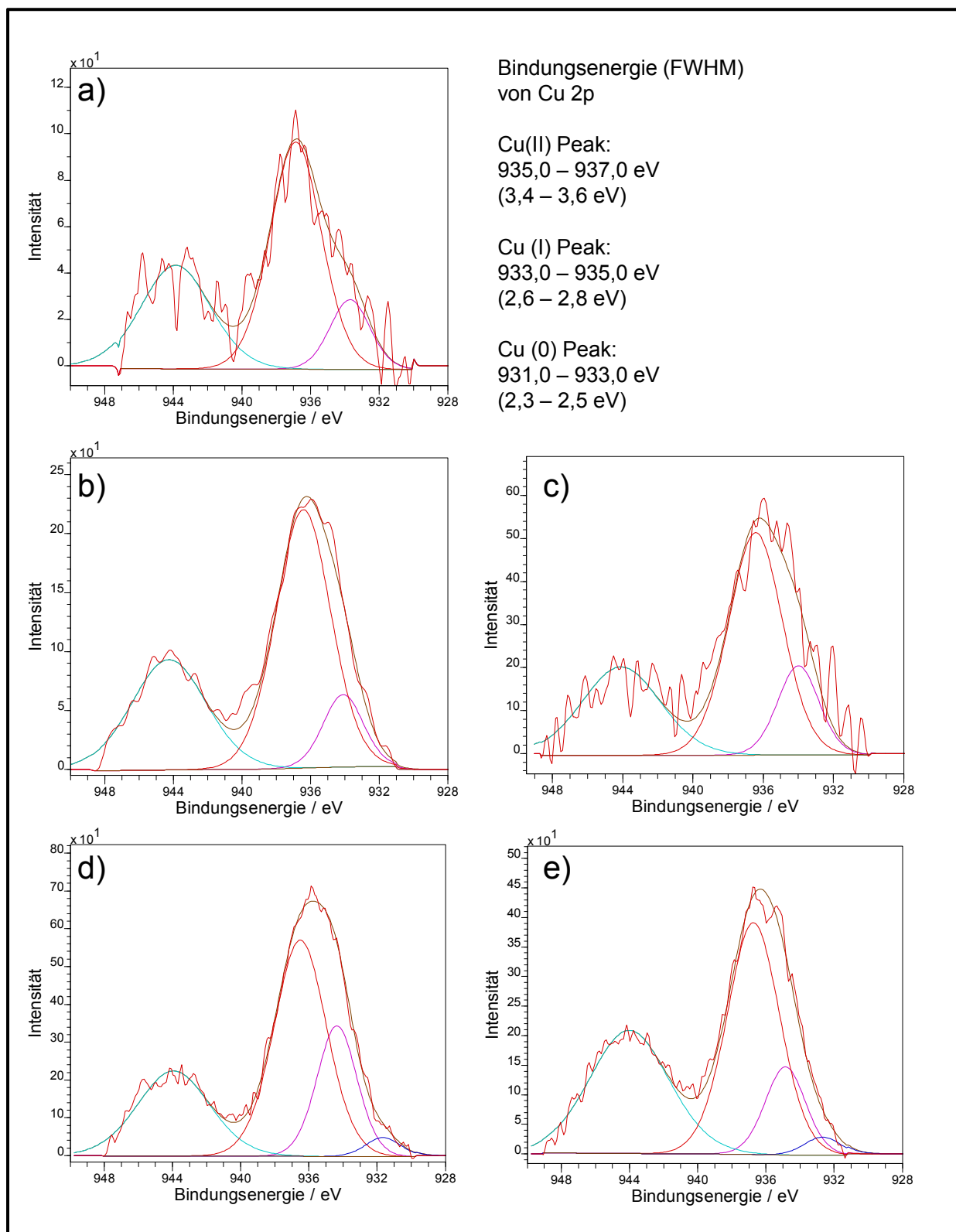


Abbildung 67: Fitanalyse der Cu 2p-Linie des Kat_A3-Katalysators im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung: a) Ausgangszustand, b) 750 °C, 24 h, c) 800 °C, 5 h, d) 850 °C, 5 h, e) 950 °C, 2 h

In Tabelle 21 sind die aus den einzelnen hochaufgelösten Spektren der Aktivkomponente Kupfer erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 21: Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A3-Katalysator im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Zustand	BE / eV (FWHM)			Flächenanteil / %		
	Cu(I) / eV	Cu(II) / eV	Cu(0) / eV	Cu(I) / %	Cu(II) / %	Cu(0) / %
Ausgangszustand	933,7 (2,73)	936,8 (3,51)	-	19,2	80,8	-
750 °C, 24 h	934,0 (2,74)	936,4 (3,65)	-	16,9	83,1	-
800 °C, 5 h	933,9 (2,76)	936,4 (3,60)	-	23,5	76,5	-
850 °C, 5 h	934,4 (2,76)	936,5 (3,61)	931,7 (2,41)	30,3	65,8	3,9
950 °C, 2 h	934,9 (2,77)	936,7 (3,62)	932,6 (2,50)	29,6	66,0	4,4

Wie in Abbildung 67 und in Tabelle 21 dargestellt, lassen sich die Cu 2p-Signale im Ausgangszustand in zwei Komponenten fitten: eine Hauptkomponente bei 936,8 eV und eine Nebenkompente bei 933,7 eV. Im Falle des gealterten und unbehandelten Kat_A3 SCR-Katalysators ergibt sich für das Cu(II)-Signal jeweils ein Peak mit einem zugehörigen Shake-Up-Peak bei 944,0 eV auf der hochenergetischen Seite. Die Bindungsenergien der Cu(II) 2p-Signale liegen hierbei zwischen 936,4 - 936,8 eV mit einer Halbwertsbreite von 3,6 eV (FWHM) und die der Cu(I) 2p-Linie zwischen 933,7 - 934,9 eV mit einer Halbwertsbreite von 2,7 eV (FWHM) [23,78]. Die Cu(II)-Atome zeigen nach einer hydrothermalen Behandlung eine Reduzierung zu Cu(I). Das in Abbildung 67 gefittete Kupfersignal im unbehandelten Zustand lässt im Vergleich zur gealterten Probe eine Erhöhung der Cu(I) beobachten (Tabelle 21). Zur Berechnung des Augerparameters α' für die Aktivkomponente Kupfer wurden die aus der XPS-Analyse erhaltene Bindungsenergie von Cu 2p und die kinetische Energie (E_{kin}) von Cu KLL bestimmt und nach Gleichungen 25 miteinander verknüpft (Tabelle 22).

Tabelle 22: Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Zustand	Cu 2p / eV	KE / eV	α' / eV
Ausgangszustand	934,5	916,6	1851,1
750 °C, 24 h	934,1	916,2	1850,3
800 °C, 5 h	934,2	915,9	1850,1
850 °C, 5 h	934,5	915,8	1850,3
950 °C, 2 h	934,5	914,5	1849,0
CuO [25]	933,8	917,6	1851,4
Cu₂O [25]	932,3	916,6	1848,9

Die ermittelten Augerparameter α' entsprechen dem Bindungszustand von Cu(II). Aus den berechneten Werten kann den Proben bzw. deren Aktivkomponente Kupfer ein chemischer Zustand zugeordnet werden. Um die erhaltenen Daten zu vergleichen, erfolgt eine graphische Darstellung der Bindungsenergie der Cu 2p-Linie und der kinetischen Energie der Cu KLL in einem Wagner-Plot (Abbildung 68).

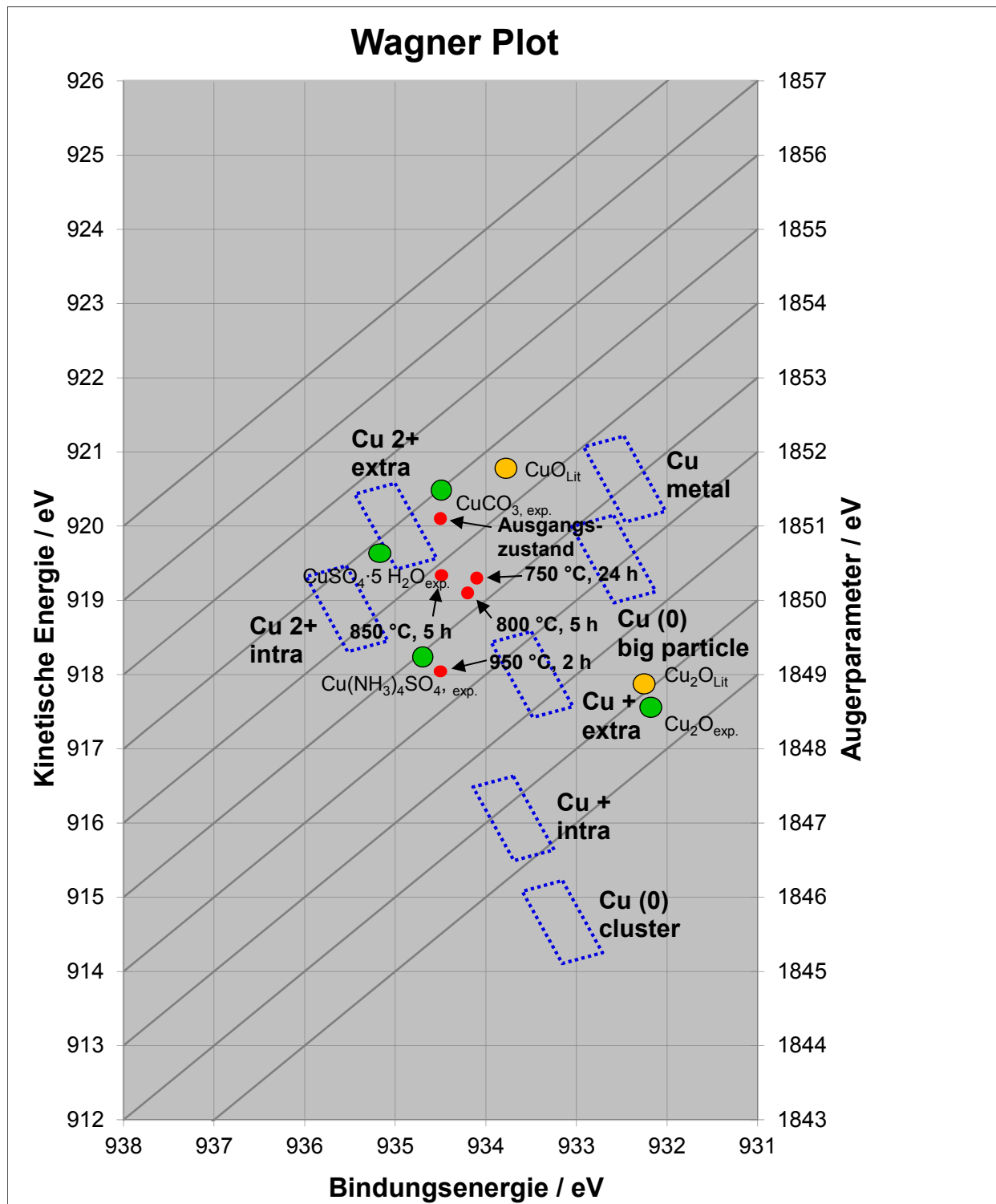


Abbildung 68: Wagner-Plot der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung

Die ermittelten Augerparameter α' des unbehandelten sowie der gealterten Kat_A3-Katalysatoren entsprechen noch dem Bindungszustand der Hauptkomponente Cu(II). Aufgrund des gleichzeitigen Auftretens einer weiteren Kupferkomponente kann daraus geschlossen werden, dass durch hydrothermale Bedingungen ein Teil der Cu(II)-Ionen auf der Katalysatoroberfläche zu Cu(I)-Ionen reduziert wurden [23].

4.3 Charakterisierung des SCR-beschichteten Partikelfilters Kat_SDPF

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften eines SCR-beschichteten Dieselpartikelfilters beschrieben. Ein kritischer Punkt ist die SCR-Beschichtungsmenge in den Poren des Filtersubstrates, da die SCR-Beschichtungsmenge von der Porosität und Porendurchmesser des Partikelfilters abhängt. Zudem können im motornahen Betrieb Temperaturen bis zu 800 °C auftreten, sodass der Katalysator eine möglichst hohe thermische Stabilität und Aktivität aufweisen muss. Der Kat_SDPF-Katalysator unterscheidet sich von dem Kat_A3-Katalysator dadurch, dass die SCR-Beschichtung in den Poren des Filters statt an der Kanaloberfläche des Durchflusssubstrates, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, vorliegt. Es wurde gezeigt, dass der Kat_A3-Katalysator in seiner thermischen Stabilität gegenüber Kat_A1 verbessert wurde, was anhand der Untersuchungsergebnisse dargestellt wurde. Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits eine umfangreiche Charakterisierung des kupferhaltigen *Chabasit*-Zeolithen Kat_A3 vorgenommen, sodass im folgenden Abschnitt das Hauptaugenmerk auf den Einfluss der SCR-Beschichtungsmenge gelegt wird. Als problematisch erweist es sich, die Beladung der SCR-Beschichtung auf dem Dieselpartikelfilter zu erhöhen, ohne den Abgasgegendruck zu vergrößern. Als Folge einer höheren Beladung auf einem porösen Partikelfilter kann es zudem zur unregelmäßigen Gleichverteilung kommen, die durch Eintauchen des Substrates in eine wässrige Cu-Beschichtung hervorgerufen wird. In Abbildung 69 ist ein Ausschnitt eines Partikelfilters mit inhomogener SCR-Beschichtung dargestellt.

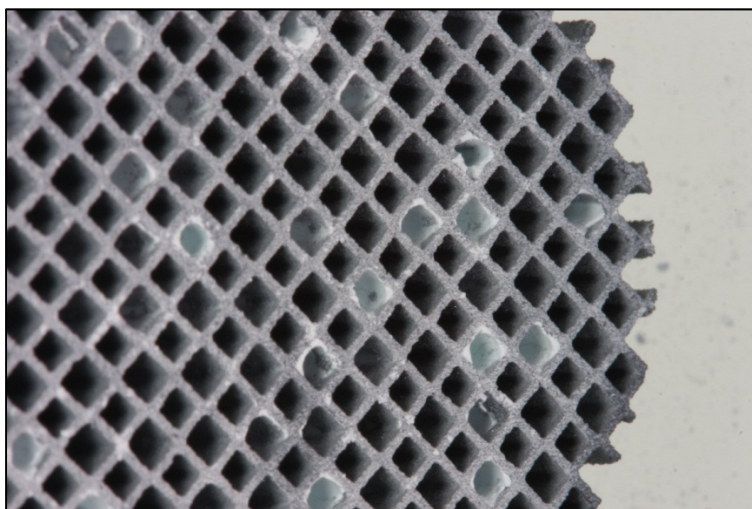


Abbildung 69: Inhomogene Gleichverteilung der SCR-Beschichtung auf einem Dieselpartikelfilter (Querschnittssicht)

Die in Abbildung 69 sichtbaren Verengungen der Kanäle bzw. Verstopfungen im Filter können zu einem erhöhten Abgasgegendruck führen. Des Weiteren ist der Strömungsverlauf der Abgase in einem beschichteten Filter im Gegensatz zu einem Durchflusssubstrat verschieden. Eine mögliche Auswirkung auf die NO_x -Konvertierung ist damit zu klären. Um eine homogene Gleichverteilung der SCR-Beschichtung zu erhalten, kann u. a. eine Optimierung des Herstellungsprozesses des SCR-Katalysators z. B. mit Zugabe eines Bindemittels erfolgen. Das Bindemittel ist für die Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung und der Substratoberfläche verantwortlich. Es besteht meist aus SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 [43].

4.3.1 Katalytische SCR-Aktivität

Im Hinblick auf den zukünftigen Einsatz von motornahen SCR-Systemen wurde untersucht, inwieweit die SCR-beschichteten Dieselpartikelfilter thermisch stabil sind. Dies ist aufgrund der höheren Abgastemperaturen innerhalb des Dieselpartikelfilters ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) notwendig. Hierzu wurde die Abhängigkeit der Aktivität von der Beladung der eingesetzten kupferhaltigen SCR-Beschichtung auf dem Filter untersucht. Die Beladung des SCR-Filters wird mit der Nomenklatur Kat_SDPF mit Prozentzahlen beschrieben und beziehen sich auf die SCR-Beschichtungsmenge des Kat_A3-Katalysators.

In Abbildung 70 sind die NO_x -Umsätze des Kat_SDPF-Katalysators in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Beschichtungsmenge gezeigt. Hierbei wurde der Volumenstrom auf $2.124\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, $2.832\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $4.248\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt, was bei einem Durchmesser von 1 Zoll und einer Länge von 5,5 Zoll einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h^{-1} , 40.000 h^{-1} bzw. 60.000 h^{-1} entspricht.

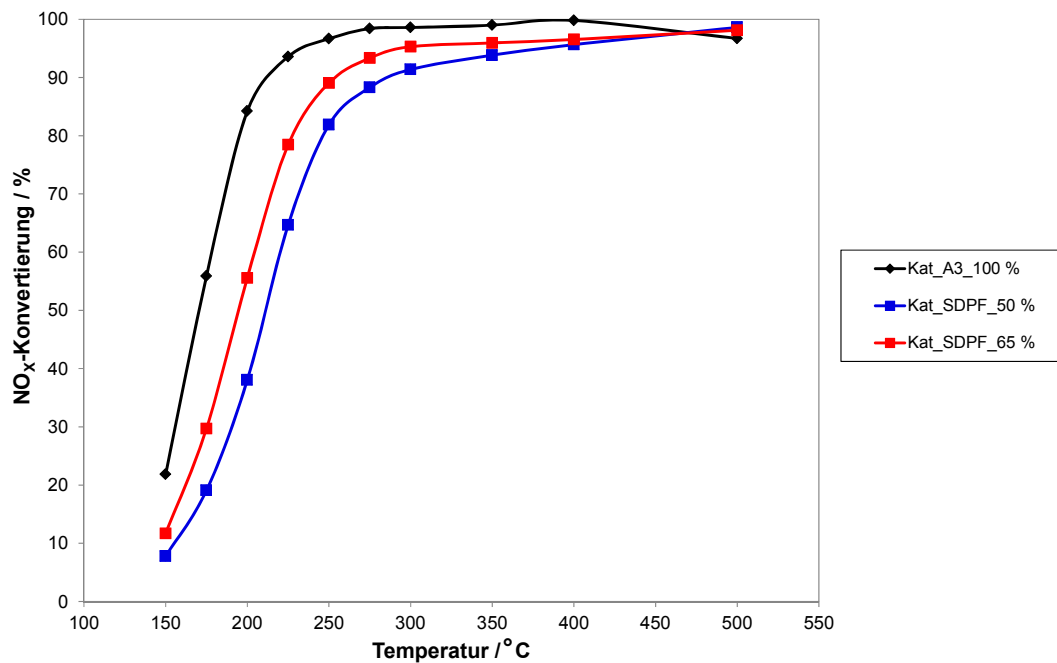


Abbildung 70: Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit von der eingesetzten SCR-Beschichtungsmenge, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 30.000 h⁻¹

Im niedrigen Temperaturbereich von 150 °C bis 300 °C wird der Einfluss der Beschichtungsmenge deutlich sichtbar (Abbildung 70). Hierbei lag die Raumgeschwindigkeit für Kat_A3 und Kat_SDPF jeweils bei 30.000 h⁻¹. Die höchste NO_x-Konvertierung von 85 % erhält man bei 200 °C mit dem Kat_A3-Katalysator. Auf dem DPF-Substrat (Kat_SDPF_50 %) beträgt der NO_x-Umsatz bei 200 °C hingegen nur ca. 40 %. Die Verringerung der NO_x-Konvertierung ist auf die Halbierung der SCR-Beschichtungsmenge auf dem Filter zurückzuführen.

Um den Einfluss des NO:NO₂-Verhältnisses auf die NO_x-Konvertierungsrate zu untersuchen, wurde die NO₂-Menge am Reaktoreingang variiert (Abbildung 71). Wie in den vorherigen Ergebnissen der Kat_A1 und Kat_A3 dargestellt, zeigt der SDPF-Katalysator bei einem NO:NO₂-Verhältnis von 1:1 ebenso die höchste NO_x-Konvertierung. Hierbei findet die Umsetzung der Stickoxide unter den Bedingungen der sogenannten „fast-SCR-Reaktion“, wie in Gleichung 4 beschrieben, statt.

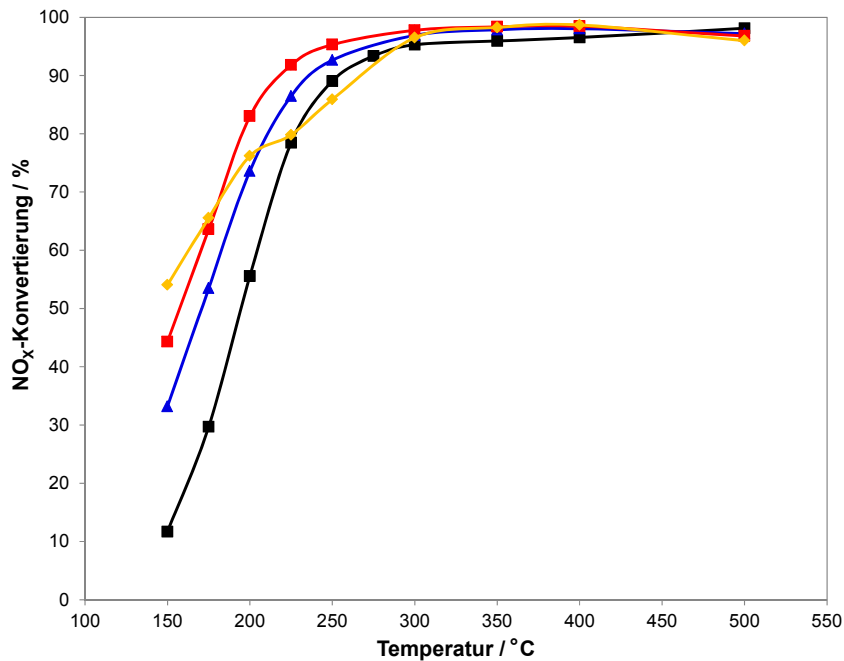


Abbildung 71: Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO₂-Verhältnisses, RG = 30.000 h⁻¹

Wie in vorangegangenen Untersuchungen mit NO₂ führt zwischen 150 °C und 300 °C die Erhöhung des NO₂-Anteils bis auf 50 % zu einer deutlichen Steigerung der NO_x-Konvertierung. Mit einem höheren Anteil von NO₂ (> 50 %) nimmt die SCR-Aktivität wieder ab und die Bildung von N₂O als unerwünschtes Nebenprodukt wird begünstigt. Die Bildung von N₂O in Abhängigkeit vom NO₂-Gehalt wird in Abbildung 72 dargestellt. Bei einem 70 %-igen NO₂-Anteil im Abgasstrom ist eine erhöhte Bildung von N₂O gemäß Gleichung 8 zu erkennen.

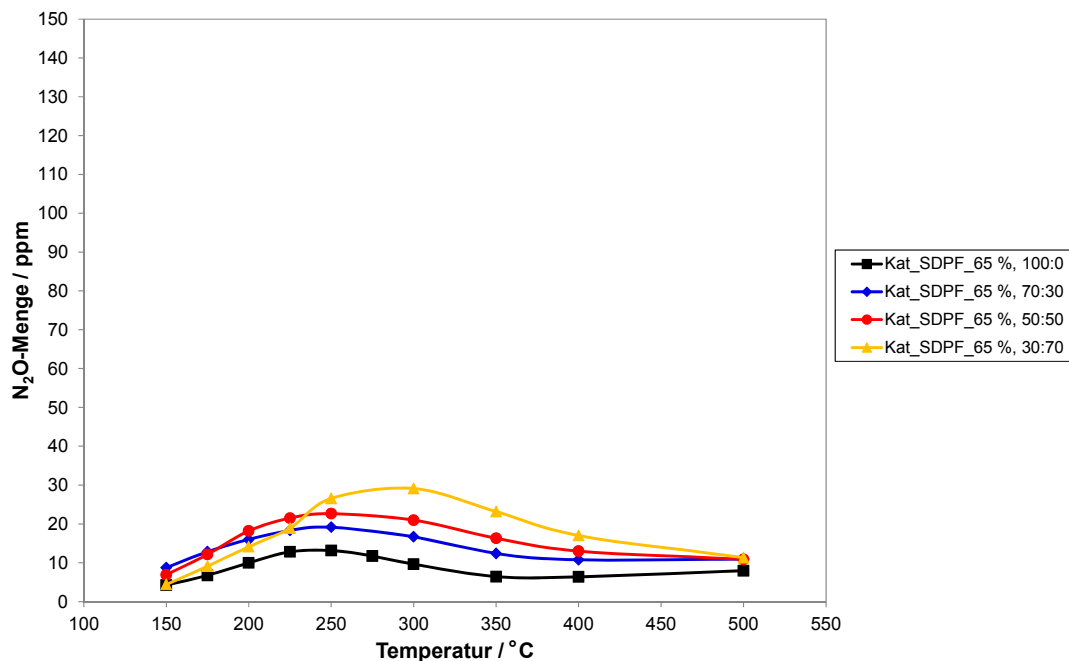


Abbildung 72: N_2O -Menge der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$

Eine weitere Größe für die Beurteilung der Aktivität des Katalysators Kat_SDPF ist die Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit, die von 30.000 h^{-1} bis 60.000 h^{-1} variiert wurde. Hierbei wird der Gasvolumenstrom bei konstanter Konzentration der Gase verändert. In Abbildung 73 sind die Ergebnisse als Balkendiagramme dargestellt.

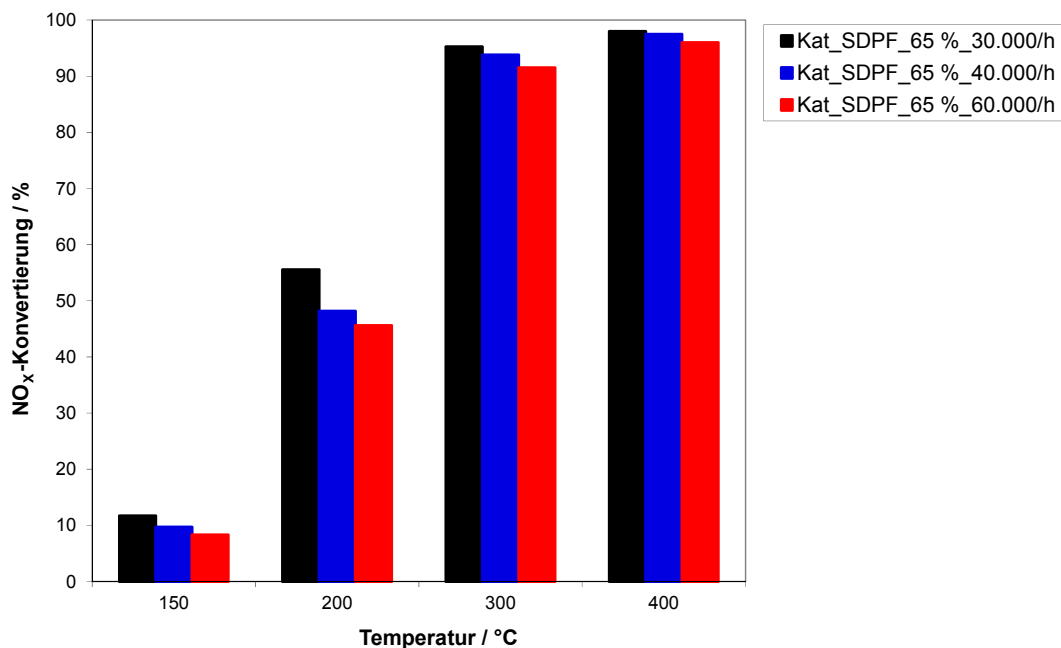


Abbildung 73: Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$

Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bis auf 60.000 h^{-1} führt bei 200 °C zu einer Verringerung des NO_x -Umsatzes auf 45 %. Mit einer Halbierung der Raumgeschwindigkeit auf 30.000 h^{-1} wird ein Umsatz von 55 % erzielt. Die Abbildung 73 zeigt, dass die Stickoxide bei kurzer Verweilzeit nur unzureichend reduziert werden. Im Folgenden wird der Einfluss einer hydrothermalen Alterung auf die NO_x -Konvertierung des Kat_SDPF-Katalysators untersucht. Abbildung 74 zeigt die NO_x -Konvertierung der SCR-beschichteten Partikelfilter nach thermischer Alterung als Funktion der entsprechenden Reaktionstemperatur.

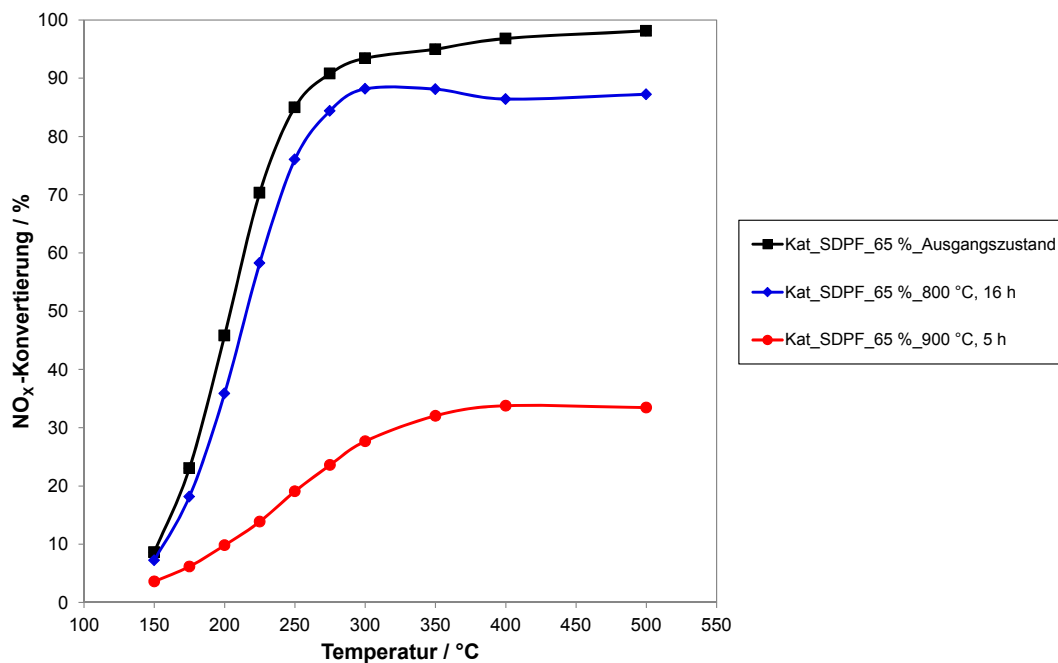


Abbildung 74: Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$

Die NO_x -Konvertierung des unbehandelten Kat_SDPF-Katalysators steigt steiler an als die der gealterten Katalysatoren. Im Bereich von 400 °C bis 500 °C erreicht der SCR-beschichtete Filter im unbehandelten Zustand einen NO_x -Umsatz von über 95 %. Die thermische Alterung für 16 Stunden bei 800 °C zeigt nur eine geringe Verschlechterung der Umsätze. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C bis 500 °C liegt die NO_x -Konvertierung des Katalysators Kat_SDPF noch bei 85 %. Erst nach 5 Stunden bei 900 °C ist ein deutlicher Einbruch der SCR-Aktivität zu beobachten (Abbildung 74). Dabei liegt der Endwert der NO_x -Konvertierung bei 30 %.

Die gemessenen spezifischen Katalysatoroberflächen nach der BET-Methode [65] sinken zudem mit zunehmender thermischer Alterung, wie in Form eines Balkendiagramms in Abbildung 75 zusammengefasst.

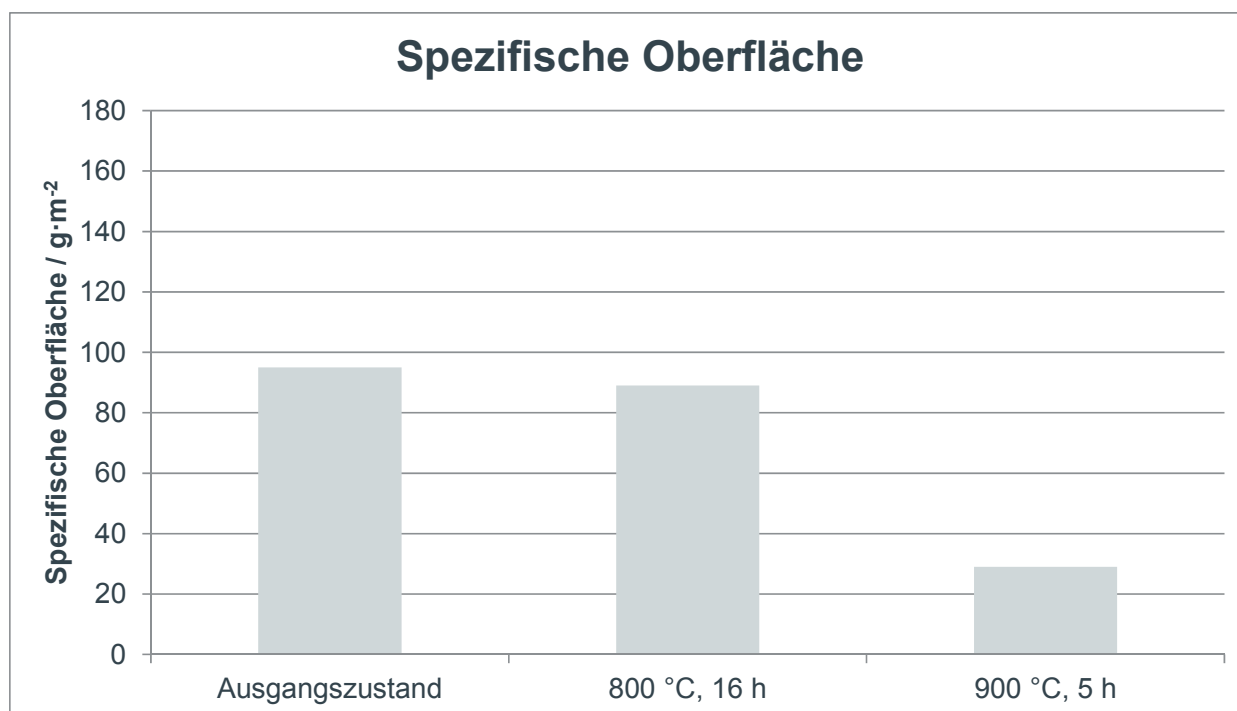


Abbildung 75: Spezifische Oberflächen der Kat_SDPF-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Im unbehandelten Zustand wird eine spezifische Oberfläche von $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht. Diese nimmt mit zunehmender hydrothormaler Alterung ab. Die BET-Oberfläche des SCR-beschichteten Filters hat sich nach 5 Stunden bei 900 °C mit $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich verringert. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme, Porendurchmesserverteilung und NH_3 -Chemisorption von Kat_SDPF werden nicht gezeigt, da diese in Kapitel 4.2 mit der SCR-Beschichtung Kat_A3 beschrieben ist.

In Abbildung 76 ist die NH_3 -Speicherkapazität von Kat_SDPF im unbehandelten sowie im gealterten Zustand dargestellt. Aus der Differenz der gespeicherten NH_3 -Menge aus der Reaktionsphase (schraffierte Balken) und der desorbierten NH_3 -Menge aus der Desorptionsphase (gefüllte Balken), wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, wird der Verlust an Ammoniak ermittelt.

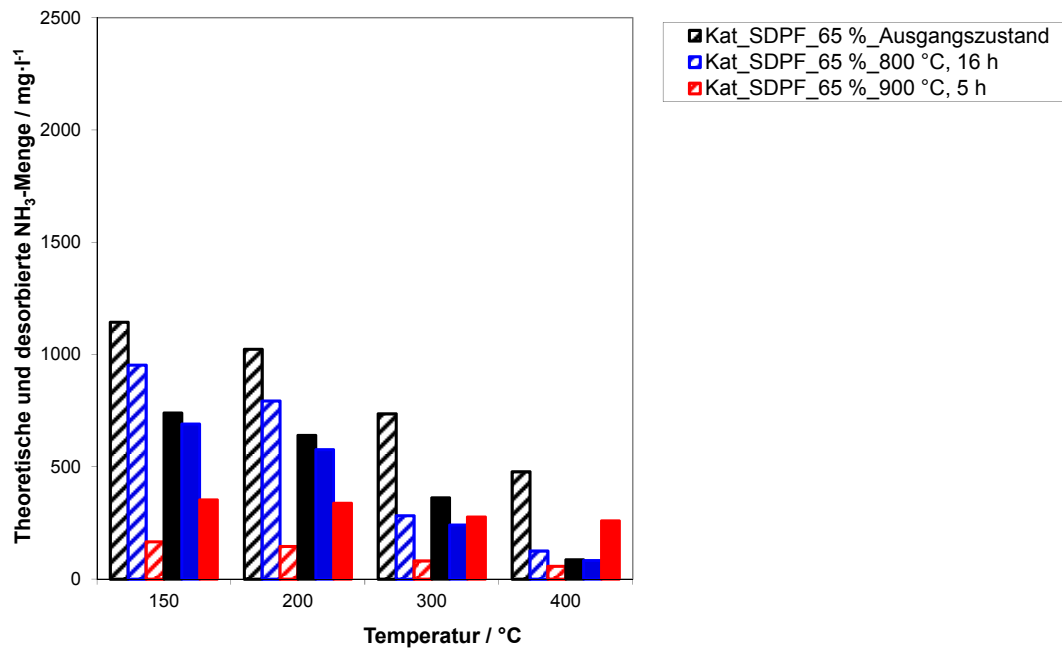


Abbildung 76: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$

Mit steigender Reaktionstemperatur verliert der SDPF-Katalysator an NH_3 -Speicherkapazität. Der Verlust der NH_3 -Menge ist im unbehandelten Zustand größer als der im Falle mit 800 $^{\circ}\text{C}$ gealterter Probe. Dieser Verlust wird auf eine NH_3 -Oxidation zurückgeführt. Nach hydrothormaler Alterung bei 900 $^{\circ}\text{C}$ weist die Kat_SDPF-Probe eine höhere desorbierte NH_3 -Menge aus der Desorptionsphase als die berechnete NH_3 -Menge aus der Reaktionsphase auf. Im Anhang 10.4 (Abbildung 116) ist die Ammoniakspeicherkapazität von Kat_A3 dargestellt, die ebenfalls bei 950 $^{\circ}\text{C}$ eine erhöhte desorbierte NH_3 -Menge aufweist. Eine Ursache der höheren Desorptionsmenge von NH_3 kann vermutlich durch eine Nebenreaktion auf der SCR-Beschichtung zustande kommen. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

4.3.2 Röntgenbeugung (XRD)

Um den thermischen Einfluss auf die Kristallstruktur der Kat_SDPF-Beschichtung beurteilen zu können, wurden Untersuchungen mittels der Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. Hierbei wurde der Zusammenhang aus den Intensitätsraten (Counts) der SCR-Beschichtung mit denen des Filters untersucht. In Abbildung 77 sind die Beugungsreflexe der Kat_SDPF-Katalysatoren mittels der Röntgenbeugung (XRD) vor und nach hydrothermalen Alterung dargestellt.

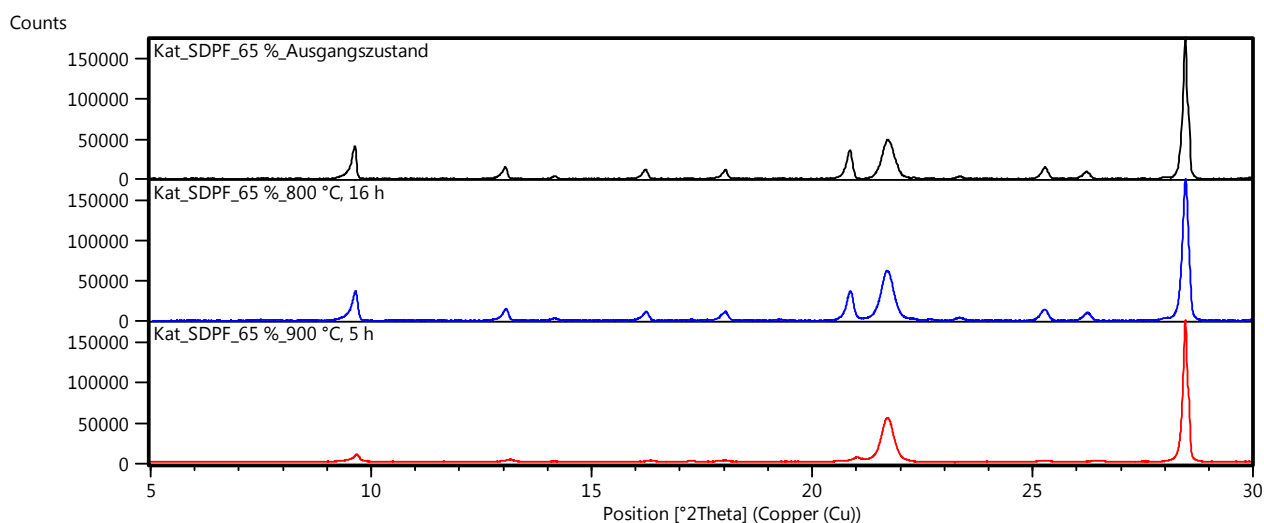


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramme der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung

Die Beugungsreflexe der SDPF-Beschichtung im unbehandelten Zustand stimmen mit den Daten des Katalysators Kat_A3 überein. Die typischen Reflexe der *Chabasit*-Zeolithstruktur sind: $2\theta = 9,6^\circ, 13,0^\circ, 14,1^\circ, 16,2^\circ$ und $20,8^\circ$. Die Kristallstruktur von *Chabasit*-Zeolith ist im Anhang 10.8 (Abbildung 124) dargestellt. Die Beugungsreflexe des Filters sind bei $2\theta = 21,7^\circ$ und $28,5^\circ$ zu erkennen. Mit zunehmender Ofenalterung nehmen die Intensitäten der Reflexe von der SCR-Beschichtung im Filter ab. Die Zerstörung der Zeolithstruktur des Katalysators Kat_SDPF bei einer Alterung für 5 Stunden von 900°C ist deutlich zu erkennen. Hinzu kommt, dass die Beugungsreflexe der Beschichtung zu größeren Werten verschoben sind. Die Verschiebung der Peakreflexe zu höheren Winkeln weist auf eine Verkleinerung der Elementarzelle der Kat_SDPF Probe hin [51,90]. Die Beugungsreflexe von Kupfer werden, wie bei Kat_A3,

nicht beobachtet. In Tabelle 23 ist das Intensitätsverhältnis der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 9,6^\circ$ und des Partikelfilters bei $2\theta = 28,5^\circ$ vor und nach hydrothermalen Alterung zusammengefasst. Mit zunehmender hydrothermalen Alterung nimmt die Intensität der Beschichtungsreflexe relativ zu den Reflexen des Filters ab. Die Ursache hierfür kann, wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, auf die Zerstörung der Zeolithstruktur zurückzuführen sein. XPS-Untersuchungen von Kat_SDPF werden aus identischer kupferhaltigen *Chabazit*-Zeolith wie Kat_A3-Katalysatoren nicht ausführlich gezeigt. Eine Fitanalyse von Kat_SDPF im Ausgangszustand ist im Anhang 10.6 (Abbildung 121) zum Vergleich dargestellt. Die Kat_SDPF-Beschichtung enthält wie im Katalysator Kat_A3 (Abbildung 67) auf der Oberfläche ein Gemisch aus beiden Kupferkomponenten Cu(I) und Cu(II), wobei Cu(II) die Hauptkomponente ist.

Tabelle 23: XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung, Beschichtung ($9,6^\circ$):Substrat ($28,5^\circ$)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,23
800 °C, 16 h	0,21
900 °C, 5 h	0,05

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur hydrothermalen Alterung der SCR-Katalysatoren

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die drei SCR-Systeme Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF nach thermischer Alterung bei unterschiedlichen Temperaturen mit 10 %-igem Wasseranteil charakterisiert und diskutiert. Die Abgastemperaturen in einer Abgasanlage können während einer Regeneration des Partikelfilters Werte im Bereich zwischen 500 °C und 800 °C erreichen. Da die Temperaturen nach dem Turbolader deutlich höher liegen als im Unterboden, muss eine SCR-Beschichtung auf dem Filter auch unter diesen Bedingungen eine hinreichende thermische Stabilität aufweisen. Hier konnten mit Hilfe von Modellgasuntersuchungen Einblicke über die Aktivität der eingesetzten SCR-Katalysatoren mit einer typischen Dieselaabgaszusammensetzung sowie über die elektronischen und strukturellen Eigenschaften des SCR-Katalysators nach einer hydrothermischen Alterung erhalten werden. Zur Charakterisierung der kupferhaltigen SCR-Beschichtung wurde eine Vielzahl von Messmethoden angewendet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Verwendung unterschiedlicher Cu-Zeolithen eine große Auswirkung auf die katalytischen Eigenschaften hat. Nach einer thermischen Alterung zeigen die kupferhaltigen SCR-Beschichtungen von Kat_A3 und Kat_SDPF im Vergleich zu der von Kat_A1 deutliche Vorteile. Im Gegensatz zu Kat_A1 besitzt die SCR-Beschichtung eine geringfügige Aktivitätsabnahme und eine thermisch stabile Qualität bis zu einer Temperatur von 850 °C. Die höhere Aktivität von Kat_A3 bei der selektiven Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff wird mit einem 70 %-igen Umsatz schon bei niedrigen Temperaturen von 200 °C deutlich. Im Gegensatz dazu setzt der SCR-Katalysator Kat_A1 nur 65 % um. Ein weiterer Aspekt zur Erzielung einer hohen Aktivität der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren ist das optimale Verhältnis von NO₂ zu NO_x beim Gaseintritt. Der höchste NO_x-Umsatz der untersuchten SCR-Katalysatoren wird bei einem NO:NO₂-Verhältnis von 1:1 erreicht. Dieses Verhältnis wird durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator im Fahrzeug erreicht (Gleichung 4). Ein höherer NO₂-Anteil als 50 % beeinträchtigt die NO_x-Konvertierung und begünstigt die Bildung von unerwünschten N₂O. Hierbei ist die Bildung von N₂O als Nebenprodukt bei Kat_A3 gegenüber Kat_A1 unter den gleichen Alterungsbedingungen geringer. Zudem besitzt Kat_A3 eine höhere NH₃-Speicherfähigkeit als Kat_A1. Diese Speicherung hat den Vorteil, dass eine zu geringe Dosierung von Harnstoffwasserlösung nicht direkt zu Verringerung des NO_x-Umsatzes führt, sondern auch mit der gespeicherten Ammoniakmenge eine selektive Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff möglich ist. Die Ergebnisse der

Porengrößenverteilung nach thermischer Alterung mittels N_2 -Physisorption und REM-Untersuchung zeigen, dass die Verringerung der spezifischen Katalysatoroberfläche nach der BET-Methode vermutlich durch das Sintern der SCR-Beschichtung sowie durch die Destabilisierung der Zeolithstruktur verursacht wird. Dieser Hinweis wird durch die Ergebnisse der XRD-Untersuchung bestätigt. Auch der visuelle Eindruck mit einem Stereomikroskop zeigt eine Veränderung der Katalysatoroberfläche. Nach einer Alterung bei 850 °C wurde der Kat_A1-Katalysator spröde und rissig, wohingegen die Kat_A3-Probe keine Auffälligkeiten zeigte. Erst nach einer thermischen Belastung bei 950 °C wurden Risse auf der Kat_A3-Oberfläche sichtbar. Durch die hydrothermale Alterung der SCR-Katalysatoren wurde eine Verringerung der Katalysatorpartikel sowie ein Verlust der Mikroporosität gegenüber dem Ausgangszustand beobachtet. Zudem ist nach hoher hydrothormaler Alterung eine verringerte Verteilung des Kupfers auf der Katalysatoroberfläche im Vergleich zum Ausgangszustand zu erkennen. Ein möglicher Grund für die Verringerung des Kupfers auf der Oberfläche könnte u. a. die Wanderung von Kupfer in die Poren sein. Dieses Verhalten wird mittels der REM/EDX-, XRD- und XPS-Untersuchungen bestätigt. Durch die Abnahme der Kupferatome an der Katalysatoroberfläche nach thermischer Alterung ist die geringere SCR-Aktivität verständlich.

Die XRD-Untersuchungen der beiden SCR-Beschichtungstypen von Kat_A1 einerseits sowie Kat_A3 und Kat_SDPF andererseits zeigen, dass es sich hierbei um zwei verschiedene Zeolithtypen handelt. Bei der katalytischen SCR-Beschichtung des Katalysators von Kat_A1 handelt es sich um einen *beta*-Zeolithtyp, welcher als ein weitporiger Zeolith mit einem 12er-Ringsystem beschrieben wird [51,86-88]. Als engporige Zeolithe werden die *Chabasit*-Zeolithe mit einem 8er-Ringsystem, die Bestandteil der Kat_A3- und Kat_SDPF-Beschichtungen sind, bezeichnet [40,86]. Fickel et al. [40] beobachteten an kupferhaltigen Zeolithe, u. a. Cu-ZSM-5 und Cu-SSZ mit einer *Chabasit*-Struktur, dass engporige Zeolithe für die SCR-Reaktion besser geeignet sind als weitporige Zeolithtypen, da sie thermisch stabiler und säureresistenter sind und eine bessere NO_x -Konvertierungsrate zeigen. Anhand der Röntgendiffraktogramme der gealterten und unbehandelten SCR-Beschichtungen wurde gezeigt, dass nach einer hydrothermalen Alterung bei hoher Temperatur die Zeolithstruktur verändert bzw. zerstört wird. So sind ab einer ausreichend hohen vom Beschichtungstyp abhängigen Temperatur keine Beugungsreflexe einer kristallinen Phase mehr zu beobachten. Eine Degradierung des kupferhaltigen *Chabasit*-Zeoliths

nach thermischer Alterung über 750 °C wurde auch von Schmiege et al. [92] beobachtet. Zudem wurden keine Beugungsreflexe der Kupferspezies auf der SCR-Beschichtung gefunden. Ein solches Verhalten wurde auch von Olsson et al. [93] anhand von XRD-Messungen an thermisch gealterten kupferhaltigen *beta*-Zeolithen beobachtet. Das Ergebnis wurde damit erklärt, dass aufgrund der Feinverteilung des Kupfers die Beugungsreflexe unter der Nachweisgrenze liegen. Die Destabilisierung der kristallinen Zeolithstruktur als Folge einer hydrothermalen Alterung ist wahrscheinlich auf eine Dealuminierung des Zeolithen zurückzuführen. In Abbildung 78 ist ein vereinfachtes Schema einer Dealuminierung dargestellt [91,94].

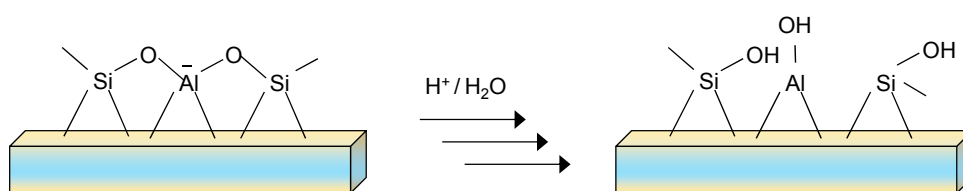


Abbildung 78: Vereinfachtes Schema einer Dealuminierung

Die Dealuminierung von Zeolithen verursacht eine Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses an der Oberfläche. Dadurch sinkt die Anzahl der brönstedaciden Zentren mit steigendem Silizium-Anteil [20,86,94]. Dieser Hinweis bezüglich der Zunahme von Silizium wird mittels der XPS-Untersuchung an der SCR-Katalysatoroberfläche von Kat_A1 (Tabelle 13) und Kat_A3 (Tabelle 20) nach hydrothormaler Alterung bestätigt. Aufgrund der höheren NH₃-Speicherkapazität von Kat_A3 kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der brönstedaciden Zentren von Kat_A3 höher als die von Kat_A1 ist. Zudem wird eine Abnahme der NH₃-Speichermenge bei allen untersuchten SCR-Katalysatoren nach hydrothormaler Alterung beobachtet. Diese wird vermutlich durch den Verlust brönstedacider Zentren im Zeolithen hervorgerufen.

Bei den verschiedenen Zeolithstrukturen wurden unterschiedliche Kupferspezies mittels der XPS-Untersuchungen beobachtet. Gleichzeitig wurden die Cu-Photoelektronenlinie und die Cu-KLL-Augerlinie gemessen und der zugehörige Augerparameter α' bestimmt. Im Ausgangszustand ist die Hauptkomponente auf der Kat_A1-Katalysatoroberfläche Cu(I). Nach hydrothormaler Alterung liegen die Kupferspezies in verschiedenen Verhältnissen vor. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die thermische Alterung mit 10 %-igem Wasseranteil ein Teil der Cu(I)-Ionen zu Cu(II)-Ionen oxidiert wurde. Im Gegensatz dazu enthalten die SCR-Beschichtungen der Katalysatoren Kat_A3, u. a. auch in Kat_SDPF vorhanden, auf ihrer Oberfläche in allen

Alterungszuständen ein Gemisch aus beiden Kupferkomponenten. Jedoch ist die Hauptkomponente dieser SCR-Systeme Cu(II).

5 Einfluss von Schwefel auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

Im vorherigen Kapitel wurde die Charakterisierung von SCR-Katalysatoren und SCR-beschichtetem Filtern nach hydrothormaler Alterung beschrieben und diskutiert. In diesem Abschnitt wird ein weiterer Alterungsprozess, die Verschwefelung, als Katalysatorgift betrachtet und untersucht. Eine Verschwefelung im Fahrzeug entsteht durch den im schwefelhaltigen Kraftstoff ($> 10 \text{ ppm}$) [1] und im Motoröl enthaltenen Schwefel. Dieser kann in Form von Sulfaten u. a. mit den Aktivkomponenten Kupfer in der SCR-Beschichtung oder mit dem Reduktionsmittel als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bilden, sodass die NO_x -Konvertierung dadurch verschlechtert wird. Um den Einfluss der Verschwefelung auf die SCR-Beschichtung beurteilen zu können und um die Frage zu klären, ob es sich hierbei um eine reversible oder irreversible Desaktivierung des SCR-Katalysators handelt, wurden Modellgasuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurden die SCR-Katalysatoren, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, mit einer Gaszusammensetzung $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ im Reaktoreingang bei 200°C verschwefelt. Die SO_2 -Beladung liegt bei $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

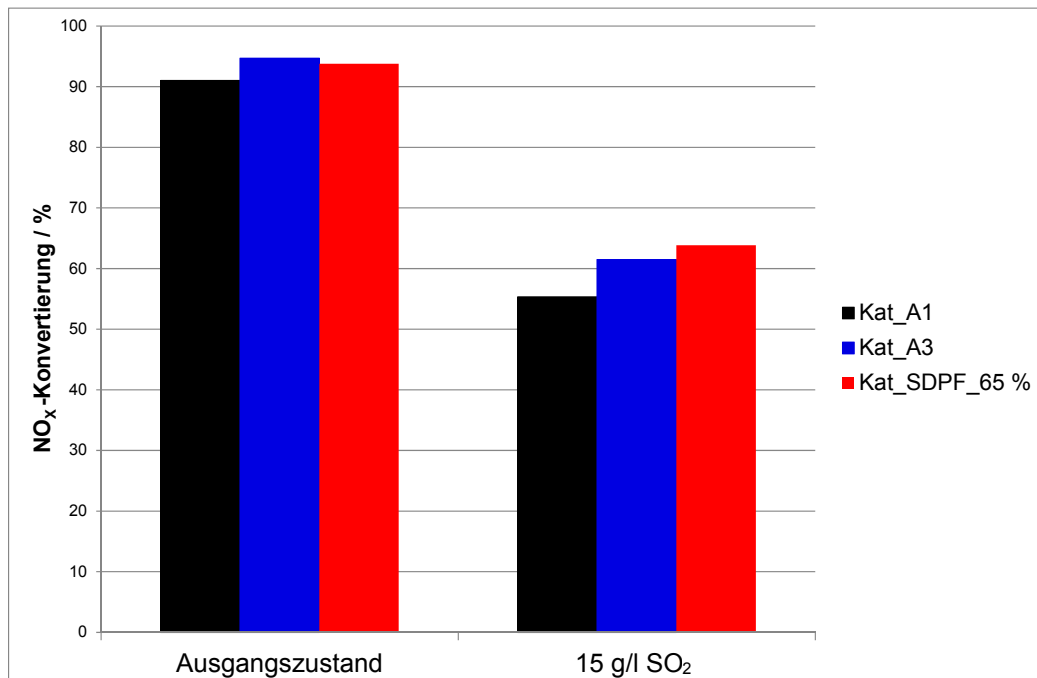


Abbildung 79: Katalytische Aktivität der verschwefelten SCR-Katalysatoren im Vergleich zum Ausgangszustand; a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 300°C , Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$

In Abbildung 79 ist die NO_x -Konvertierung der verschiedenen SCR-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 300°C dargestellt. Die Katalysatoren Kat_A1, Kat_A3

und Kat_SDPF zeigen ein ähnliches katalytisches Verhalten nach einer Verschwefelung. Es wird deutlich, dass die SCR-Aktivität durch die Vergiftung abnimmt. Die SCR-Aktivität wird dabei um ca. 1/4 im Vergleich zum unbehandelten Zustand verschlechtert. Diese Abnahme kann auf eine Ansammlung von Schwefelverbindungen an der Oberfläche zurückgeführt werden.

In Abbildung 80 ist die Entschwefelung der Katalysatoren Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt.

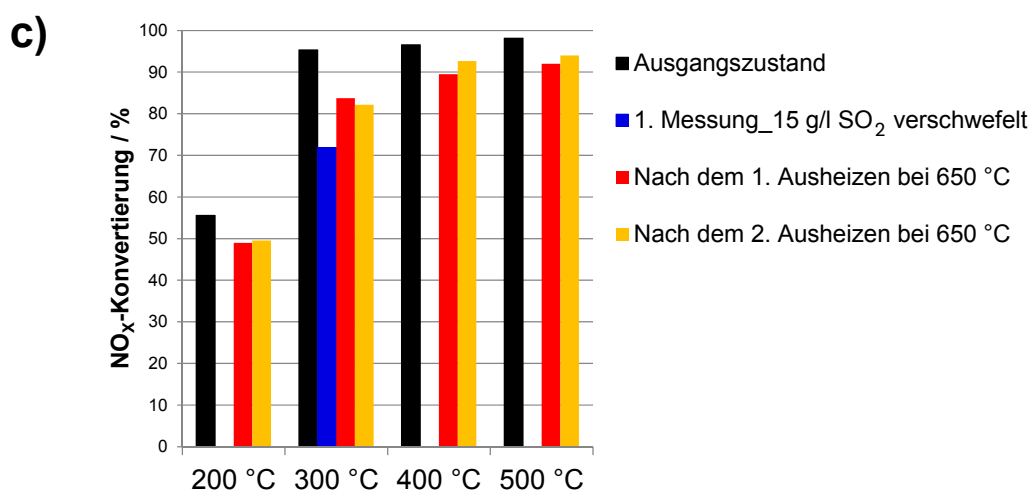
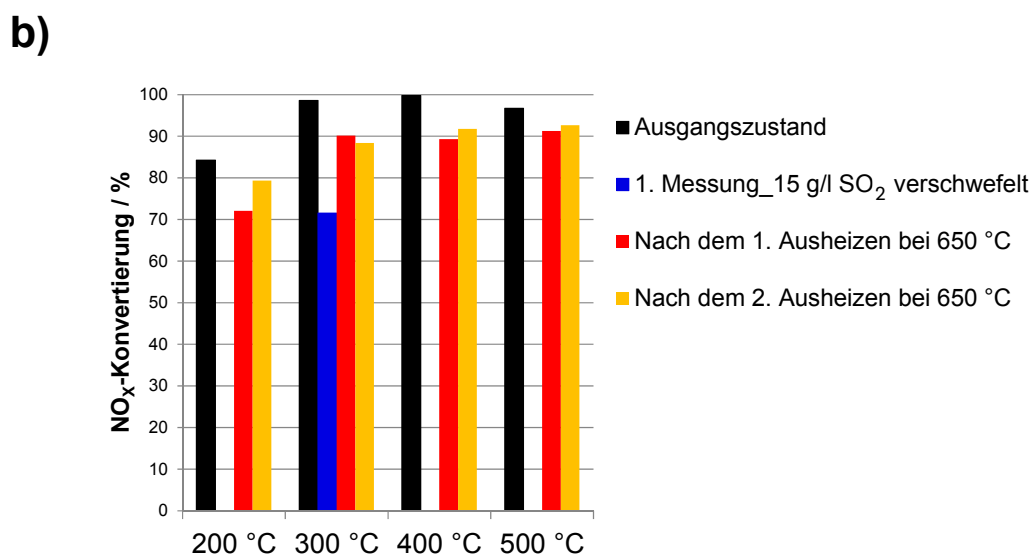
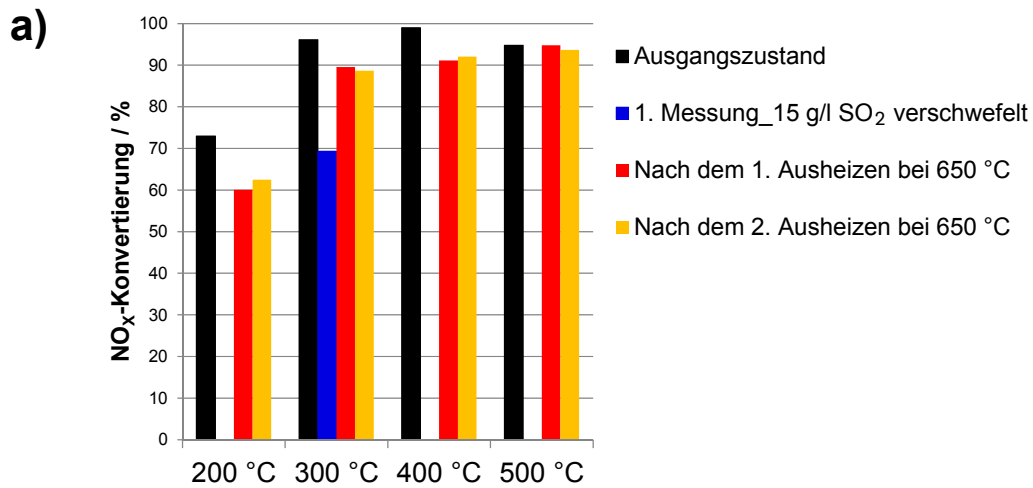


Abbildung 80: Katalytische Aktivität der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Entschwefelung bei einer Temperatur von 650 °C, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 30.000 h⁻¹

Mit einer Entschwefelung bei einer Temperatur von 650 °C nimmt der NO_x-Umsatz wieder zu. Jedoch wird die Anfangsaktivität der SCR-Beschichtung durch das Aufheizen nicht vollständig wieder hergestellt. Vermutlich erfolgt unter der SCR-Modellgasbedingung mit den verschwefelten Katalysatoren zum einen die Bildung von Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄). Zum anderen könnte es zur Bildung von Kupfersulfat (CuSO₄) kommen. Diese Effekte könnten ein Blockieren der Poren des Katalysators bewirken und somit die NO_x-Konvertierung herabsetzen [11,95]. In Abbildung 81 ist die Freisetzung von SO₂ von der Katalysatoroberfläche während der Entschwefelung bei 650 °C als Funktion der Zeit mittels der SESAM-Analyse dargestellt.

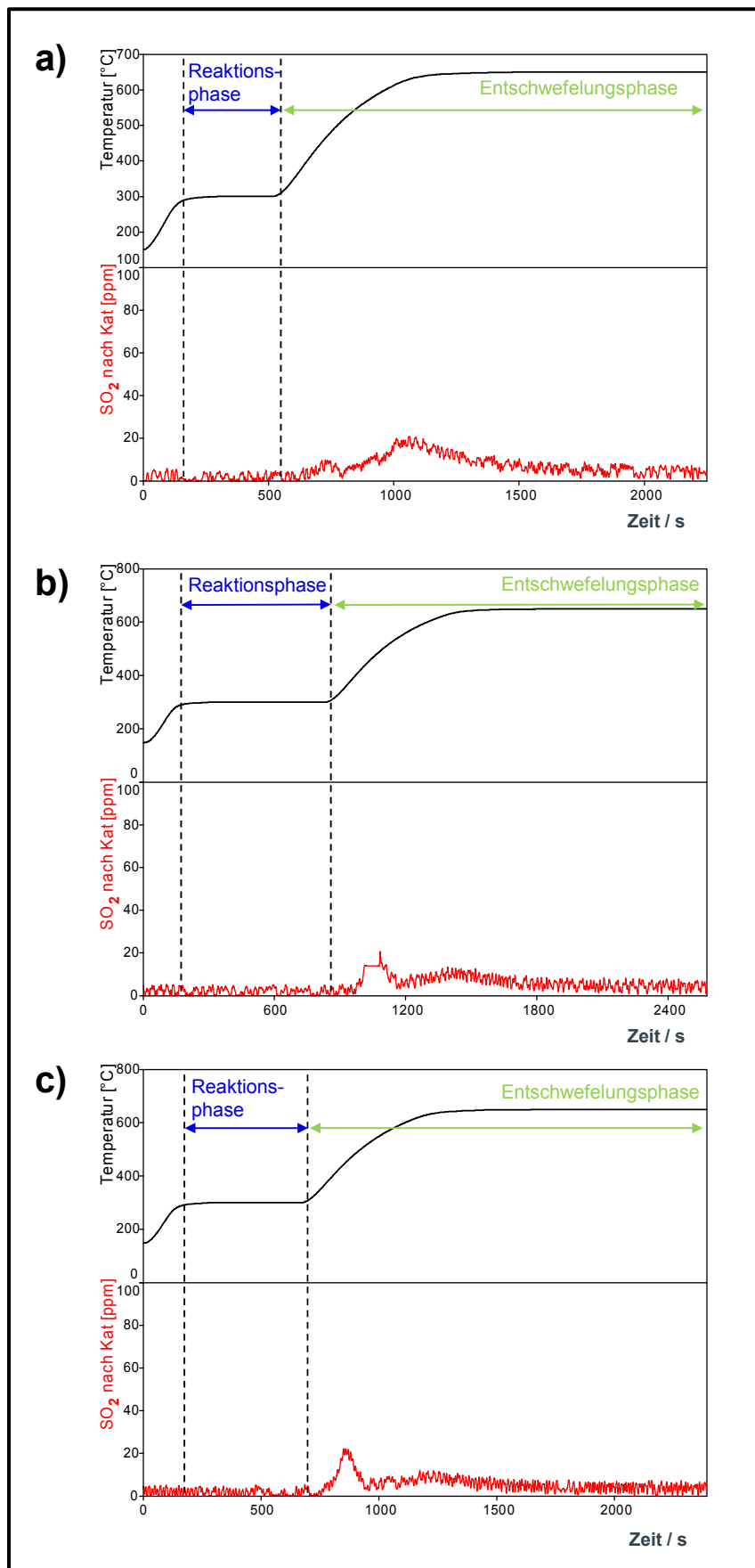


Abbildung 81: SCR-Reaktion und anschließende Freisetzung von SO₂ von a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren während der Entschwefelung bei einer Temperatur von 650 °C, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 30.000 h⁻¹

Die Spektren zeigen, dass die SO_2 -Konzentration beim Ausheizen der verschwefelten SCR-Katalysatoren zwei Maxima durchlaufen. Die Maxima liegen im Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C und 500 °C bis 650 °C. Das erste Maximum ab 300 °C ist vermutlich die Bildung von NH_3 -Sulfatspezies zurückzuführen, das mit der Zersetzungstemperatur von NH_4NO_3 ab 250 °C mit der Literatur [11,95] übereinstimmt. Das zweite Maximum ist aufgrund der Zersetzungstemperatur ab 550 °C auf Kupfersulfatspezies zurückzuführen.

Wie in Abbildung 82 zusammengefasst, wurde nur ein geringer Einfluss der Verschwefelung auf den Wert der BET-Oberfläche beobachtet.

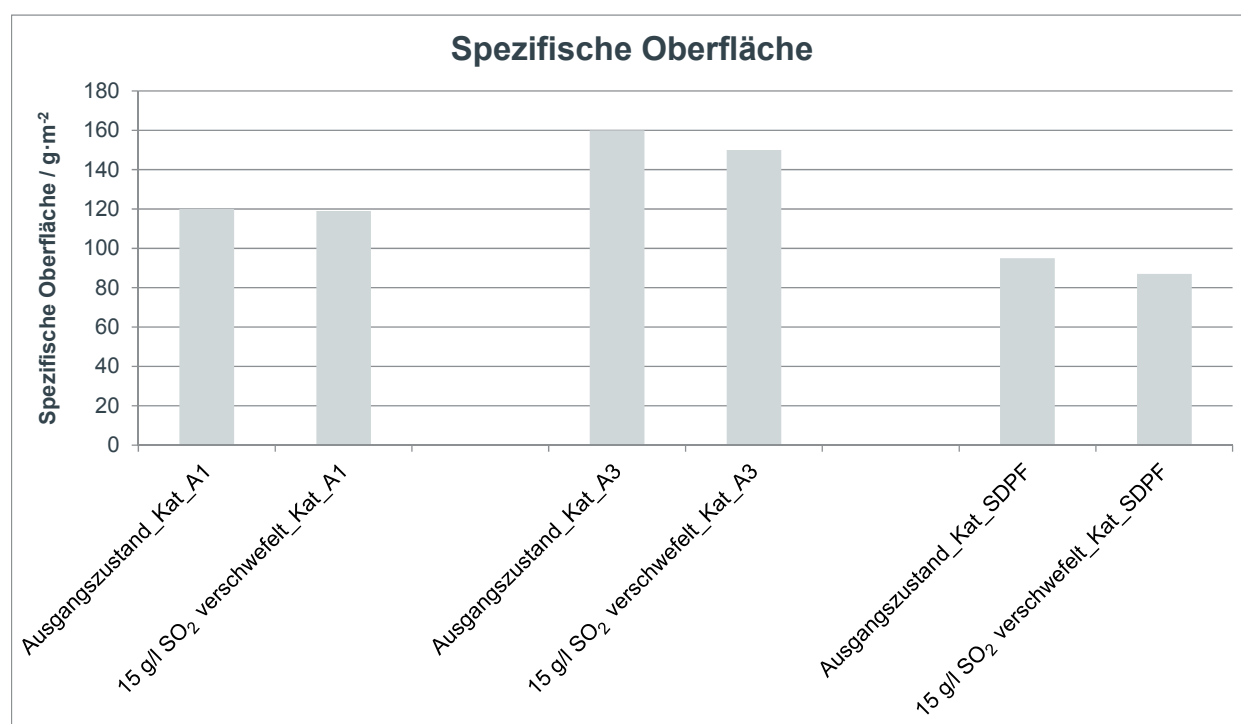


Abbildung 82: Spezifische Oberfläche der Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Verschwefelung

Um mögliche Veränderungen der Kristallstruktur als Folge der Verschwefelung detektieren zu können, wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt. In den Abbildungen 83, 84 und 85 sind die Beugungsreflexe der schwefelfreien und schwefelhaltigen SCR-Systeme dargestellt. Diese zeigen, dass die Struktur der SCR-Beschichtung durch die Verschwefelung verändert wird.

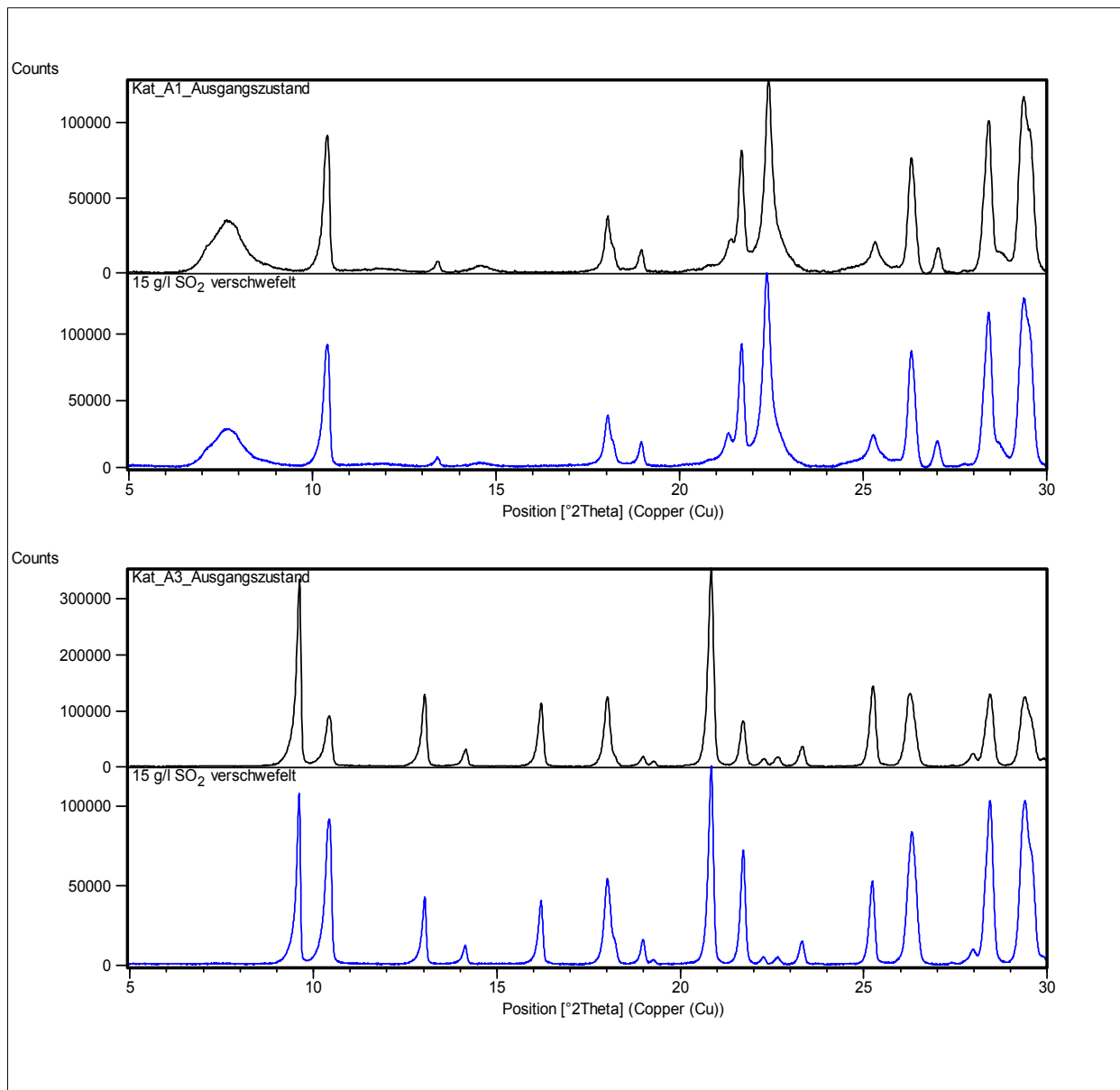


Abbildung 83: Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A1 und Kat_A3-Katalysatoren

In den Tabellen 24 und 25 sind die Intensitätsverhältnisse der SCR-Beschichtung von Kat_A1, Kat_A3 und des Substrates dargestellt. Nach einer Verschwefelung zeigt die kupferhaltige SCR-Beschichtung von Kat_A3 im Vergleich zu der von Kat_A1 eine deutliche Abnahme der Intensität der Beschichtungsreflexe relativ zu den Reflexen des Substrates (Abbildung 85). Im Gegensatz zu Kat_A1 (~ 20 %) nimmt die Intensität relativ zum Ausgangszustand um 70 % ab. Dieses unterschiedliche Verhalten von *Chabasit*- und *beta*-Zeolith bezüglich der Verschwefelung wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Tabelle 24: XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und schwefelgealterten Kat_A1-Katalysatoren, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,38
15 g·l ⁻¹ SO ₂ verschwefelt	0,31

Des Weiteren kommt es zu einer Verschiebung der Beugungsreflexe der SCR-Beschichtung zu kleineren 2θ -Werten um $0,05^\circ$ (Abbildung 84). Die Verschiebung der Peakreflexe zu kleineren Winkeln weist auf eine Vergrößerung der Elementarzelle des Kat_A1-Katalysators hin. Hierbei wurde bezüglich der Beugungssignale des Substrates Cordierit bei $2\theta = 10,4^\circ$ normiert [51,90].

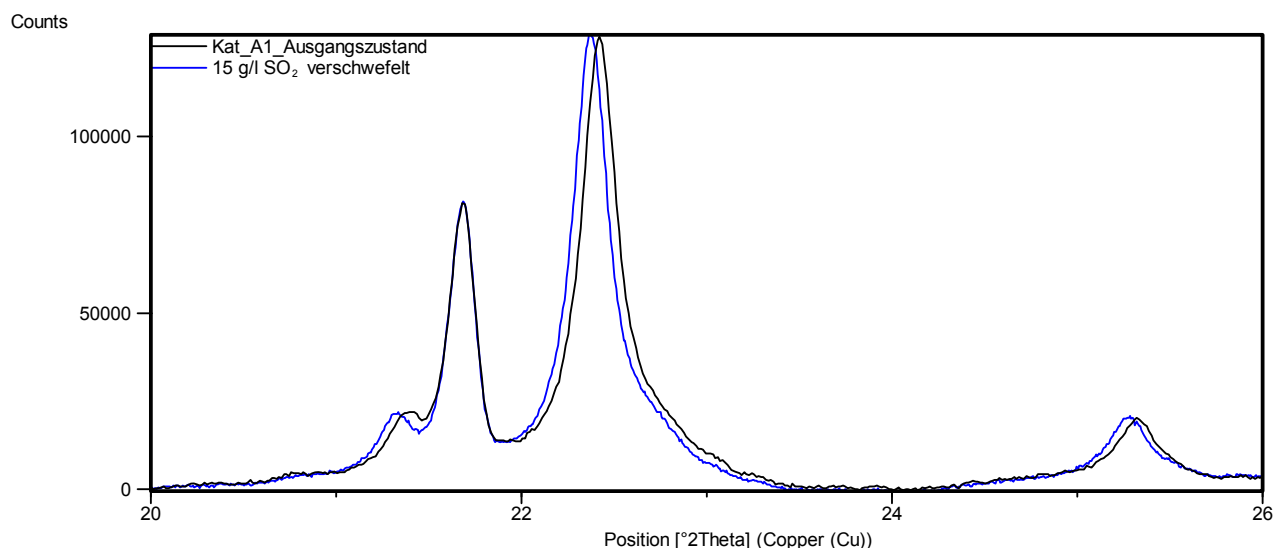


Abbildung 84: Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A1-Katalysatoren

Tabelle 25: XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und schwefelgealterten Kat_A3-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (10,4°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	3,70
Verschwefelung: 15 g·l ⁻¹ SO ₂	1,18

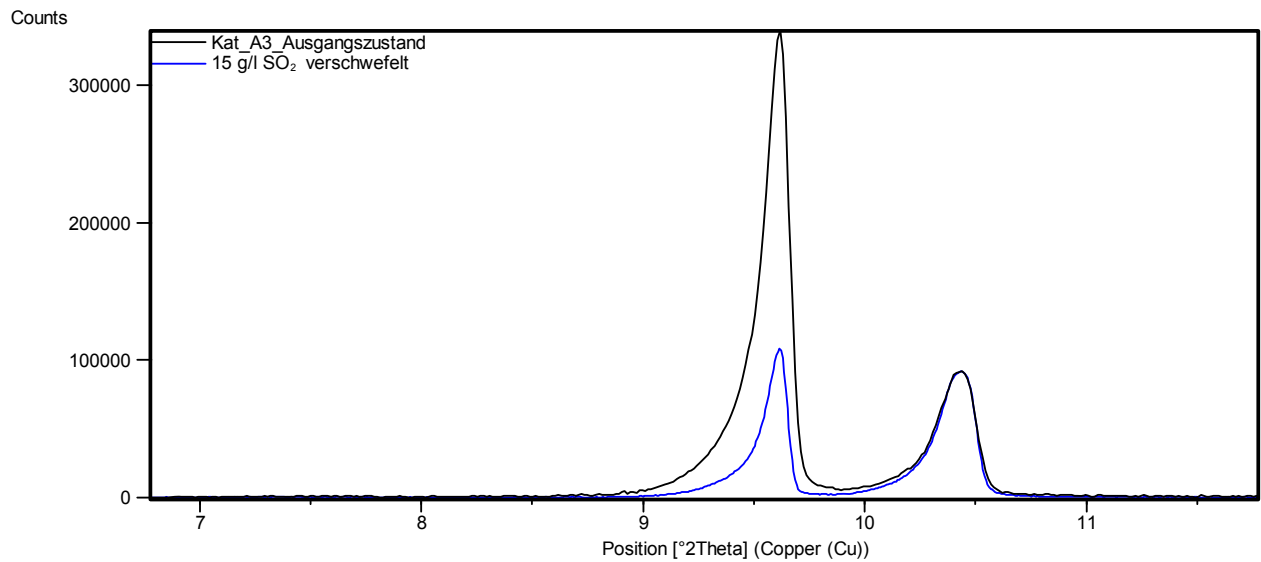


Abbildung 85: Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A3-Katalysatoren

Um den Verschwefelungseinfluss auf die Bindungszustände des Kupfers in der SCR-Beschichtung beurteilen zu können, wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Jedoch ließ sich mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) auf der geschwefelten SCR-Beschichtung von Kat_A1, Kat_A3 sowie dem SDPF-Filter kein Schwefel nachweisen.

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verschwefelung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

Die Untersuchungen nach verschiedenen hydrothermalen Alterungsbedingungen zeigten, dass ab ca. 850 °C die Deaktivierung der NO_x-Konvertierung beginnt. Zudem kommt es u. a. zur Zerstörung der Zeolithstruktur und zur Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche (Kapitel 4). Neben der thermischen Alterung der Katalysatoren im Fahrzeug ist auch eine Verschwefelung durch einen erhöhten Schwefelanteil im Kraftstoff (> 10 ppm) [1] als problematisch anzusehen. Die in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefeloxide können eine Sulfatspezies mit der aktiven Komponente in der SCR-Beschichtung bilden oder die Poren blockieren, wodurch die Konvertierung der Stickoxide im SCR-Katalysator herabgesetzt wird [96,97]. Um die Anfangsaktivität wieder herzustellen, ist aufgrund der oben dargelegten Ergebnisse eine Entschwefelung im Fahrzeug u. a. über eine Dieselpartikelfilterregeneration oder ein zusätzliches Thermomanagement nötig. Eine zu hohe Schwefelmenge im Kraftstoff kann nicht nur die Poren u. a. mit den Aktivkomponenten blockieren, sondern reagiert in den Abgasen auch zu SO₃ [98, 99]. Dieses Zwischenprodukt reagiert mit Wasser schließlich zu Schwefelsäure. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf den Einfluss der Austragung der Aktivkomponente mittels Reduktionsmittel und Schwefelsäure näher eingegangen.

6 Einfluss der Metallauswaschung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

In diesem Kapitel wird der Einfluss auf die Aktivität des SCR-Katalysators durch eine Metallauswaschung, auch Leaching genannt, der kupferhaltigen Beschichtung betrachtet. Im Abgasstrom ist u. a. Wasserdampf enthalten, welcher nach dem Abstellen des Motors beim Abkühlen in der SCR-Anlage kondensiert wird. Daher müssen die SCR-Katalysatoren gegen das feuchte Medium stabil sein. Die Zusammensetzung eines Abgaskondensats aus einem MDB-Motor ist in Anhang 10.3 (Tabelle 43) aufgelistet. Ein hoher Schwefelgehalt im Kraftstoff begünstigt die Bildung von Schwefelsäure (H_2SO_4) im Abgas, wodurch die Aktivkomponente aus der Beschichtung ausgetragen werden können. Hierbei werden die Schwefelkomponenten bei der motorischen Verbrennung zu SO_2 oxidiert. Auf dem vorgeschalteten Oxidationskatalysator wird das gebildete SO_2 zu SO_3 oxidiert. Dieses reagiert in Anwesenheit von H_2O zu H_2SO_4 . Aus diesem Grund wird bei den folgenden Untersuchungen der Einfluss von Harnstoffwasser- und Schwefelsäurelösungen mit verschiedenen pH-Wert auf die Metallauswaschungen betrachtet und diskutiert.

In Abbildung 86 ist der Kupferverlust der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei Raumtemperatur dargestellt. Abbildung 87 zeigt den Kupferverlust in Abhängigkeit von der Auswaschtemperatur. Hierbei besaß die Harnstoffwasserlösung einen pH-Wert von 9.

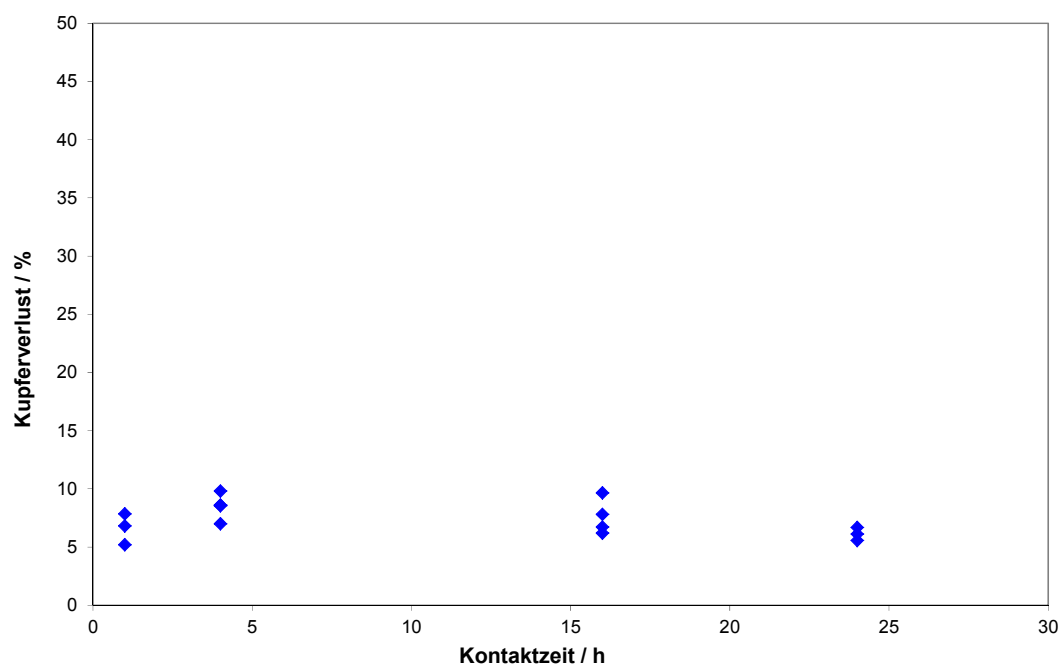


Abbildung 86: Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren als Funktion der Kontaktzeit bei Raumtemperatur

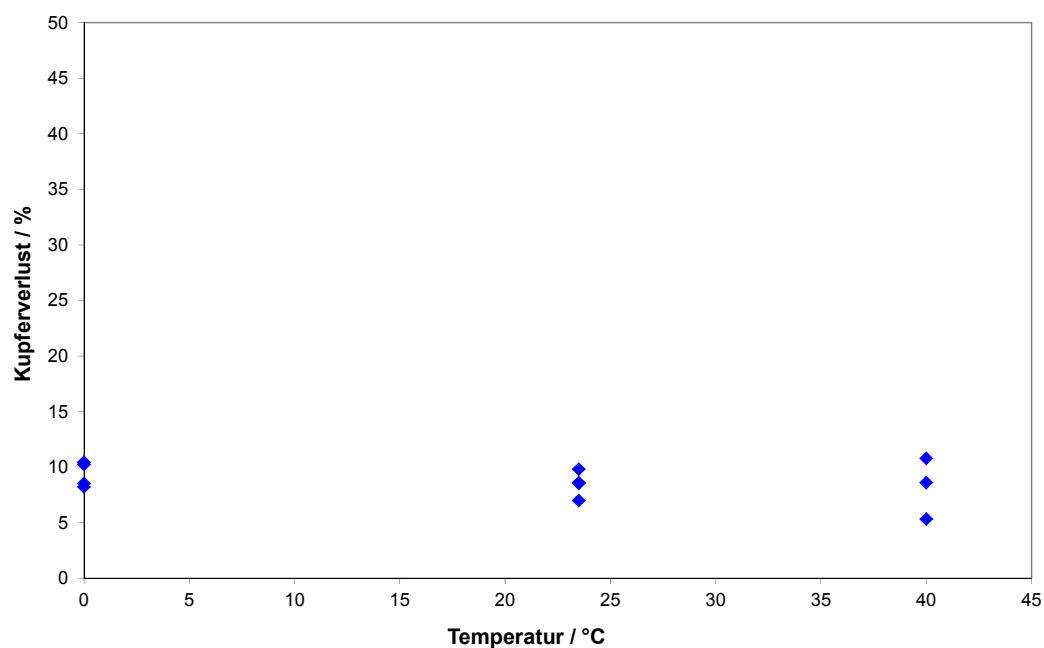


Abbildung 87: Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren als Funktion der Temperatur für 4 Stunden Kontaktzeit

Die Ergebnisse in den Abbildungen 86 und 87 zeigen, dass die Kontaktzeit und die Temperatur im Rahmen des Fehlers keinen Einfluss auf den Verlust des Kupfers haben. Die prozentuale Kupferauswaschung bezogen auf den ursprünglichen Gehalt schwankt um Werte zwischen 8 und 10 %. In Abbildung 88 ist die ausgewaschene Kupfermenge der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit der pH-Werte für 4 Stunden Kontaktzeit bei Raumtemperatur dargestellt. In einer reinen Harnstoffwasserlösung

(HWL) im pH-Bereich von 8,5 bis 9,5 wurden ca. 9 % Kupfer ausgetragen. Bei einer pH-Wert-Steigerung ist keine signifikante Änderung des Kupferaustrages zu beobachten. Im sauren Medium jedoch ist die Auswaschung von Kupfer aus der SCR-Beschichtung sehr hoch. In Abbildung 88 wird deutlich, dass die Kupferauswaschung mit sinkenden pH-Wert zunimmt.

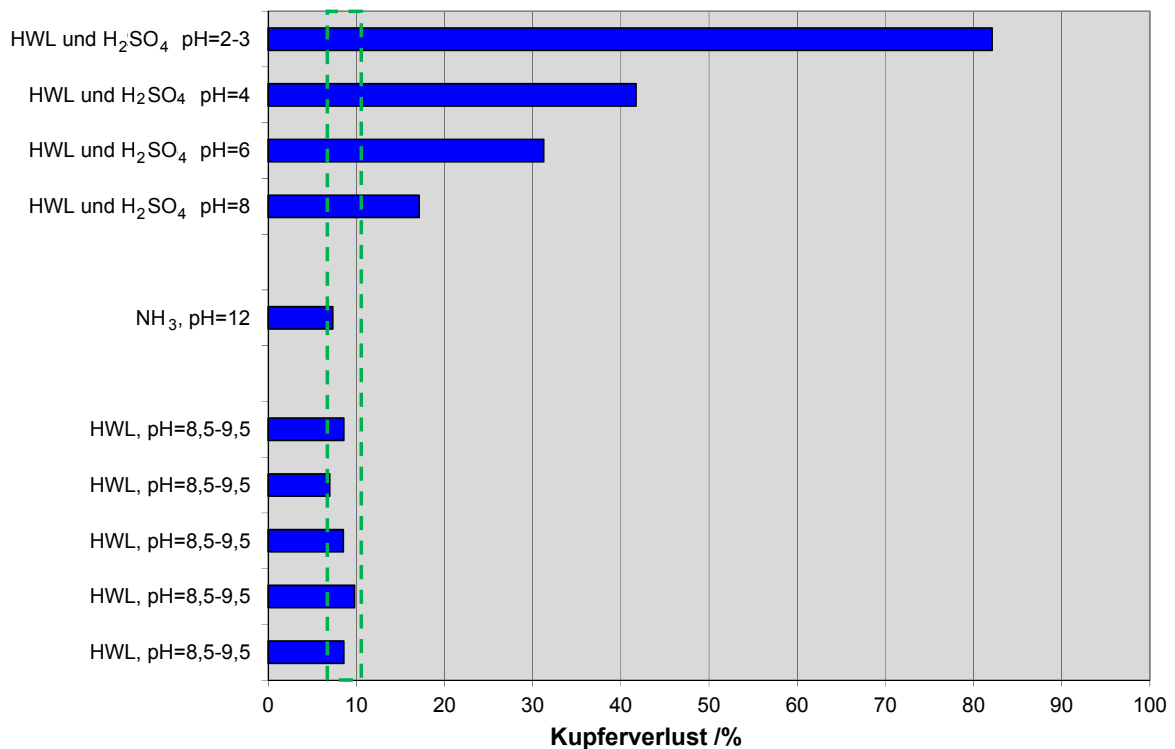


Abbildung 88: Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des pH-Wertes

In Abbildung 89 ist die NO_x-Konvertierung in Abhängigkeit des pH-Einflusses der geleachten Kat_A1-Katalysatoren dargestellt.

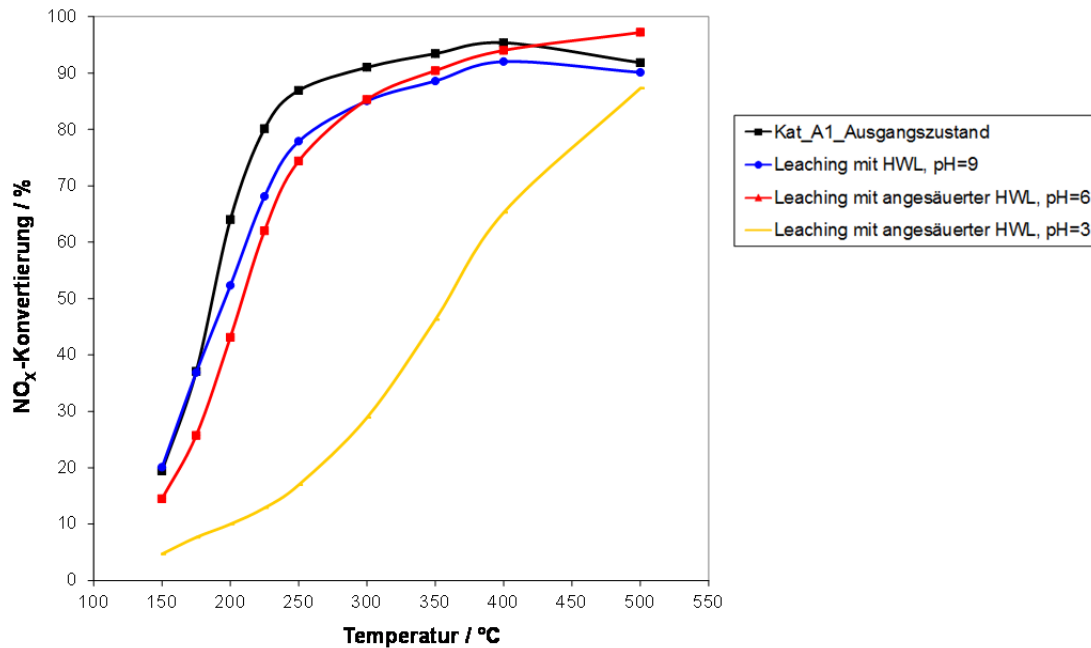


Abbildung 89: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

Für Temperaturen unterhalb $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist eine starke Abhängigkeit der NO_x -Konvertierung von Kat_A1 vom pH-Wert zu beobachten. In einer HWL-Lösung mit einem pH-Wert von 9 erreicht der Kat_A1 bei einer Reaktionstemperatur von $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine NO_x -Konvertierung von 50 %. Mit einem pH-Wert von 6 beträgt die NO_x -Konvertierung 40 %. Im sauren Medium mit einem pH-Wert von 3 erreicht der Kat_A1-Katalysator nur noch einen NO_x -Umsatz von 10 %. Im Vergleich dazu erreicht der SCR-Katalysator im unbehandelten Zustand jedoch einen NO_x -Umsatz von 65 %. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der kupferhaltige SCR-Katalysator stark vom sauren Medium angegriffen wird. In Tabelle 26 wird die ausgetragene Kupfermenge nach einer Auswaschung von allen drei untersuchten SCR-Systemen Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF verglichen. Die maximale Austragung von Kupfer aus den zeolithischen Katalysatoren wird mit einer Lösung bei $\text{pH} \approx 3$ erreicht. Hierbei ist ersichtlich, dass der *beta*-Zeolithtyp (Kat_A1) mit einem Kupferaustrag von 83 % deutlich empfindlicher gegenüber Säuren ist als der *Chabasit*-Zeolithtyp (Kat_A3, Kat_SDPF).

Tabelle 26: Kupferaustrag der Kat_A1-, Kat_A3- und Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Auswaschlösung	Kat_A1 / Cu-Austrag / %	Kat_A3 / Cu-Austrag / %	Kat_SDPF / Cu-Austrag / %
HWL pH ≈ 9	9	5	4
Angesäuerte HWL pH ≈ 6	31	-	-
Angesäuerte HWL pH ≈ 3	83	32	55

In Abbildung 90 werden die NO_x-Konvertierungen der Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen. Alle Katalysatoren zeigen einen starken Rückgang des NO_x-Umsatzes bei 200 °C und 300 °C.

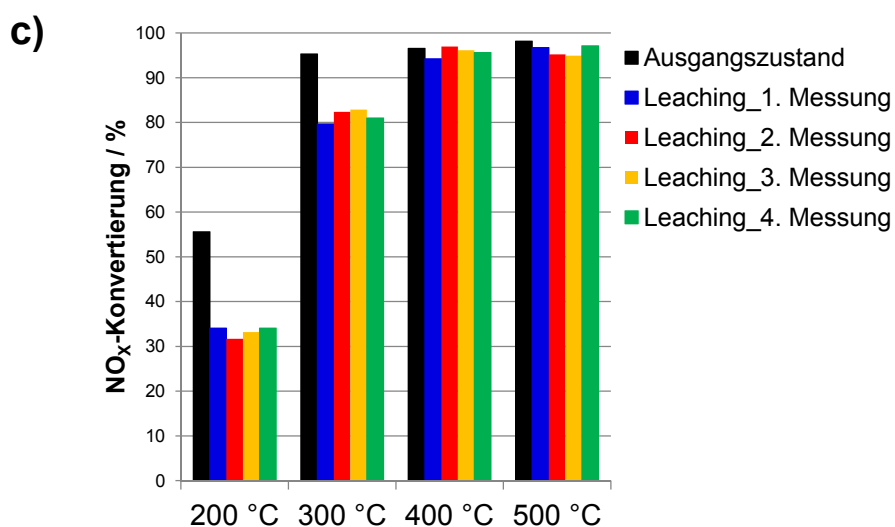
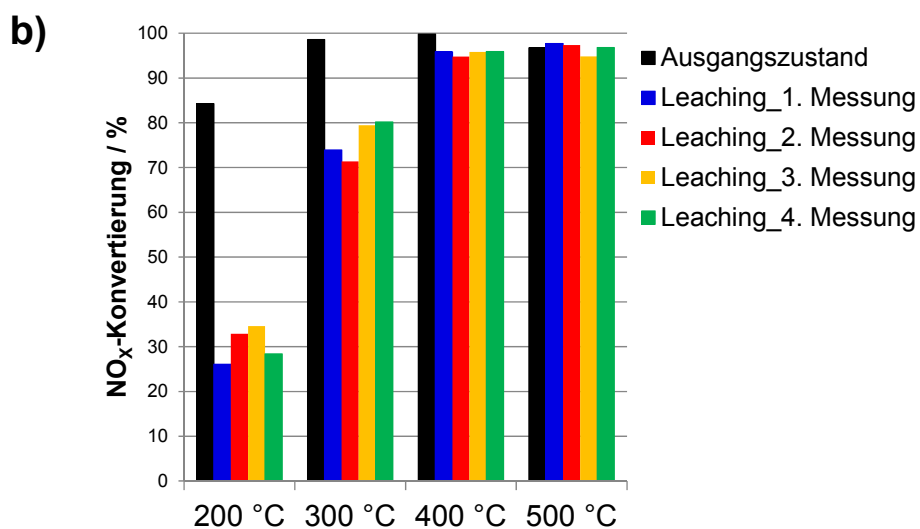
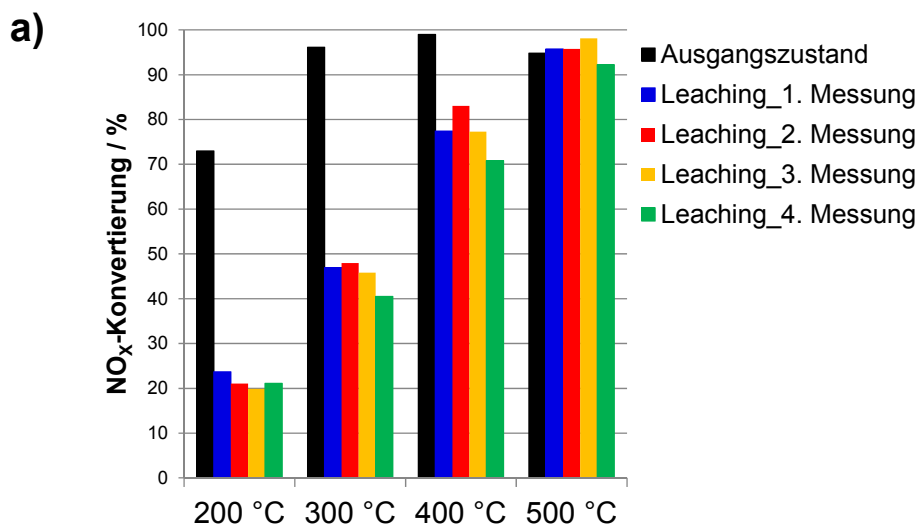


Abbildung 90: Katalytische Aktivität der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung bei einem pH-Wert von 3, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 30.000 h⁻¹

Der Vergleich der SCR-Katalysatortypen vor und nach einer Metallauswaschung zeigt, dass bei einer Temperatur von 200°C der höchste NO_x-Umsatz mit ca. 30 % mittels eines *Chabasit*-Zeolithen erreicht wird. Der *beta*-Zeolith erzielt nur einen sehr geringen NO_x-Umsatz von 20 %. Der maximale NO_x-Umsatz (> 90 %) von allen geleachten Katalysatoren wird bei 500 °C erreicht. Anschließend wurden die geleachten SCR- und SDPF-Katalysatoren bei 650 °C ausgeheizt. Die Anfangsaktivität kann jedoch aufgrund des Verlustes von Kupfer nicht wieder hergestellt werden. Nach einer Auswaschung des Kupfers zeigt sich bei allen Katalysatorsystemen die Bildung des Lachgases (N₂O) (Abbildung 91). Bei den drei untersuchten SCR-Typen wird mit einer Menge von 10 ppm jedoch ein geringer N₂O-Anteil gebildet.

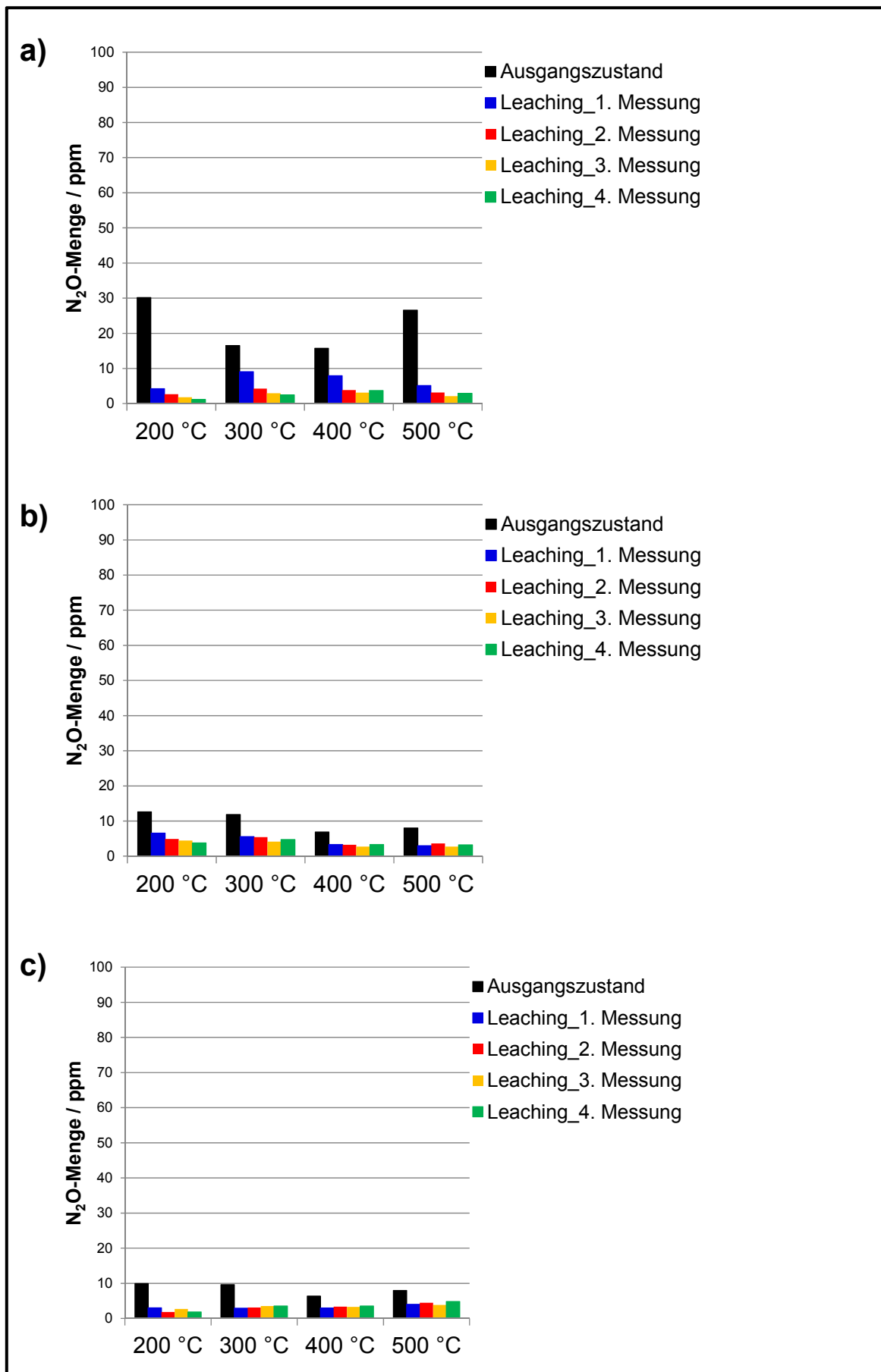


Abbildung 91: N_2O -Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung bei einem pH-Wert von 3, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$

Die folgenden Ergebnisse zeigen die desorbierte und die berechnete Ammoniakmenge von Kat_A1-Katalysatoren nach der Kupferauswaschung im Vergleich zum Ausgangszustand.

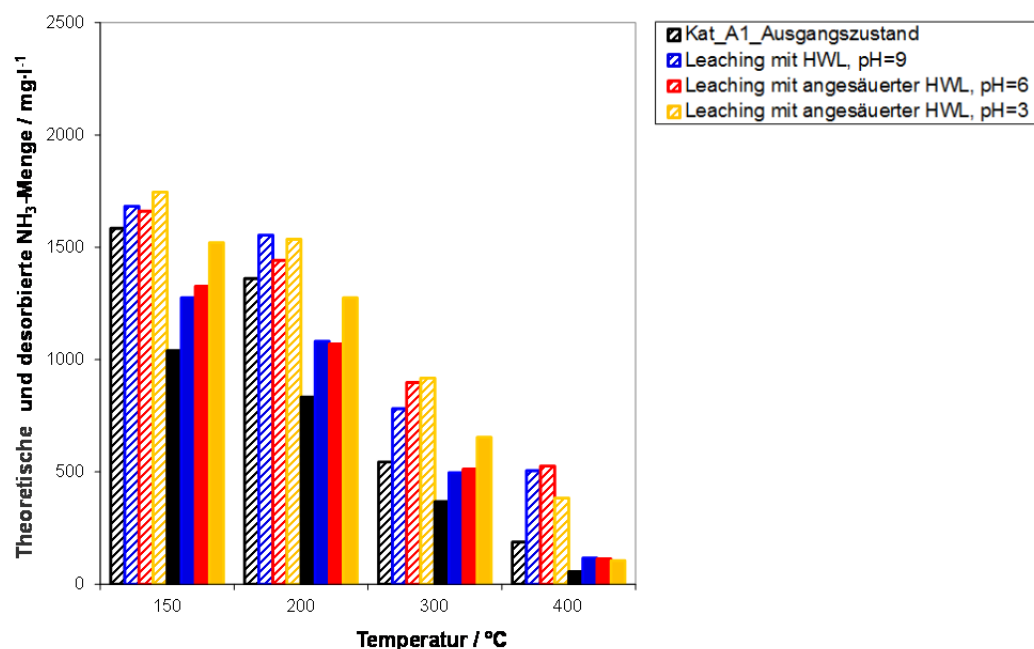


Abbildung 92: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte NH_3 -Menge (gefüllte Balken) der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

In Abbildung 92 ist die berechnete und desorbierte NH_3 -Menge nach einer sauren Leachingprozedur bei einem pH-Wert von 3 und 6 dargestellt. Es zeigt sich, dass durch das ausgewaschene Kupfer eine höhere desorbierte NH_3 -Menge auf dem SCR-Zeolithen erfolgt. Ein möglicher Grund dafür ist, dass durch einen Ionenaustausch mit HWL-Lösung die Kupferionen durch Ammoniumion NH_4^+ ersetzt wurden.

Um den Bindungszustand des Kupfers in der Waschlösung der untersuchten SCR-Katalysatortypen zu überprüfen, wurde eine organische Cuproin-Lösung verwendet. Auf diese Weise können Cu(I) -Ionen als Cuproin-Chelat nachgewiesen werden [100].

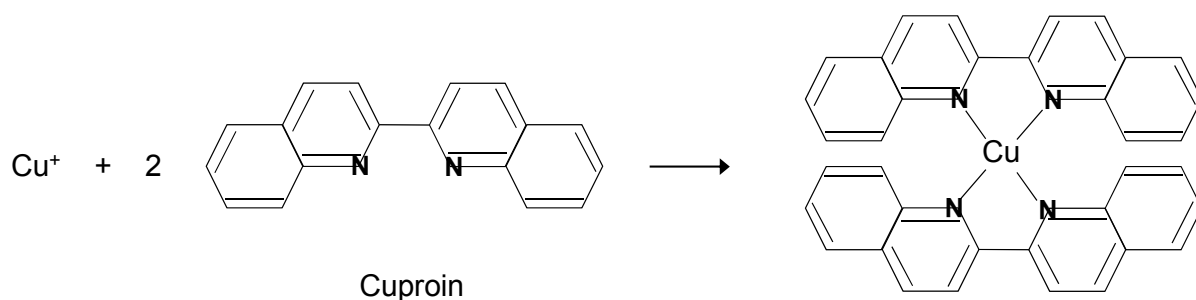


Abbildung 93: Cu(I)-Nachweis als Cuproin-Chelat [100]

Das Cuproin, auch 2,2'-Bichinolin genannt, bildet nur mit Cu(I) in einem sauren Milieu einen purpurroten, schwerlöslichen Chelatkomplex (Abbildung 93). Mittels dieser Methode wurde der Bindungszustand des Kupfers in der geleachten Kat_A1-Probe nachgewiesen und besitzt aufgrund der purpurroten Verfärbung entsprechend die Oxidationszahl 1. Dieser Hinweis wird durch die Ergebnisse der XPS-Untersuchung auf der SCR-Oberfläche auch dargestellt. Die geleachten Lösungen der Kat_A3 und Kat_SDPF zeigten hingegen keine Fällung des purpurroten Chelatkomplexes, da die Komplexbildung mit Cu(II) wegen sterischer Hinderung ausbleibt.

Die spezifische Katalysatoroberfläche der geleachten Katalysatoren, die mittels der BET-Methode [65] ermittelt wurde, zeigte keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem unbehandelten Zustand (Abbildung 94).

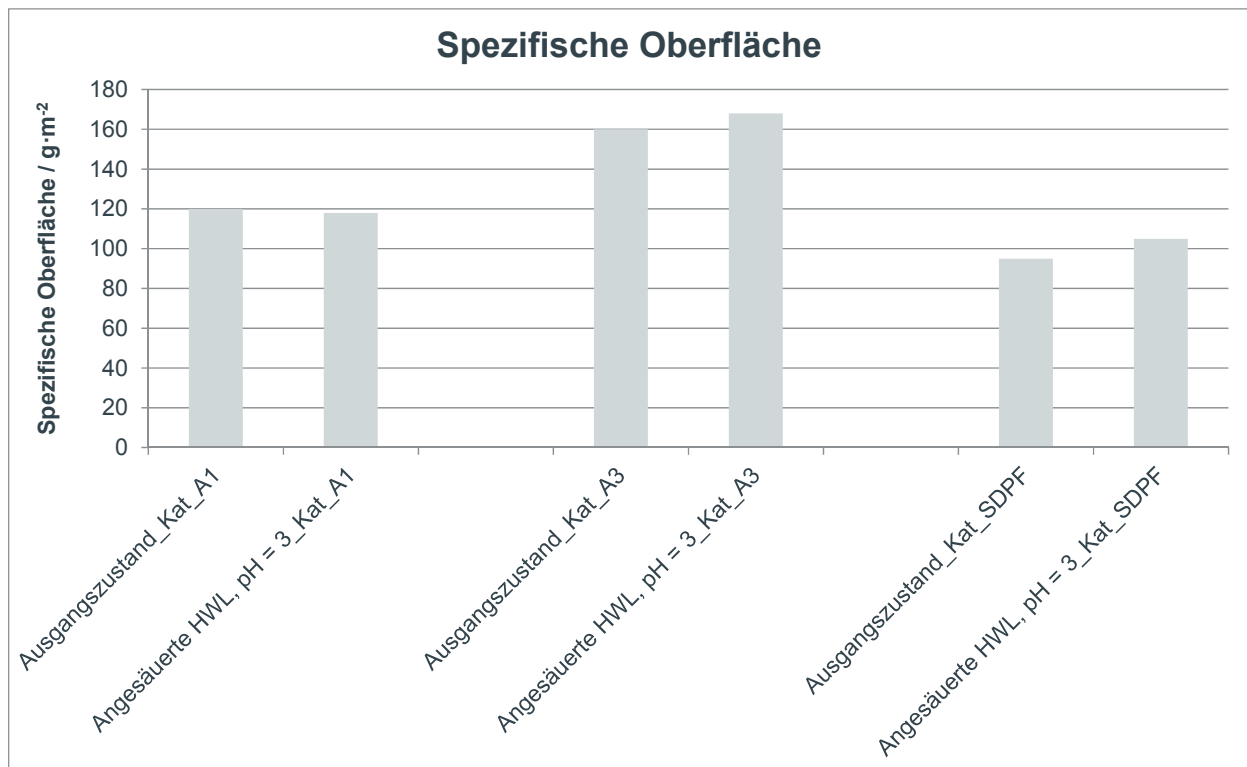


Abbildung 94: Spezifische Oberfläche der Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung mit angesäuerter Harnstoffwasserlösung (HWL)

Um eine mögliche Veränderung der Kristallstruktur nach einer Metallauswaschung beurteilen zu können, wurden Messungen mittels der Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt.

In den Abbildungen 95, 96 und 97 sind die Beugungsreflexe der Kat_A1-SCR-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung dargestellt. Diese zeigen, dass sich durch die Kupferauswaschung die Struktur der SCR-Beschichtungen verändert hat.

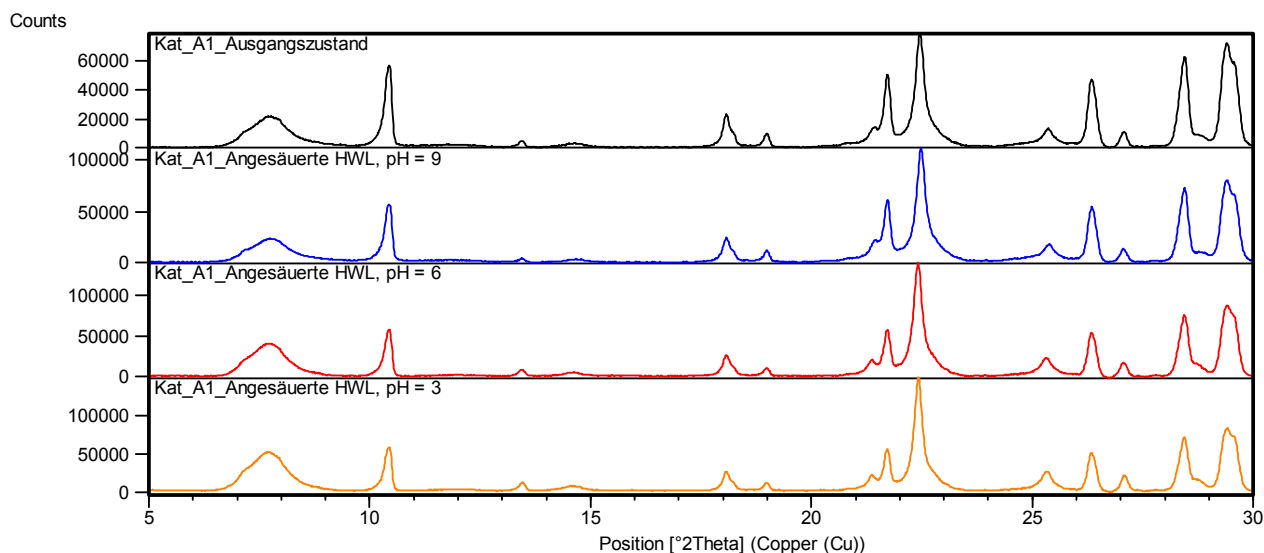


Abbildung 95: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die durch die Säurebehandlung hervorgerufenen Veränderungen im Beugungsdiagramm sind in den Abbildungen 96 und 97 dargestellt. Um die Spektren der gebleichten Proben zu vergleichen, wurde die Beugungsreflexe auf den Substrat bezogen und auf den Intensitätspunkt $2\theta = 10,4^\circ$ normiert. Im Gegensatz zu der hydrothermalen Alterung führt die Auswaschung im sauren Milieu zu einer Zunahme der Reflexe bei $7,7^\circ$, $22,4^\circ$ und $25,4^\circ$.

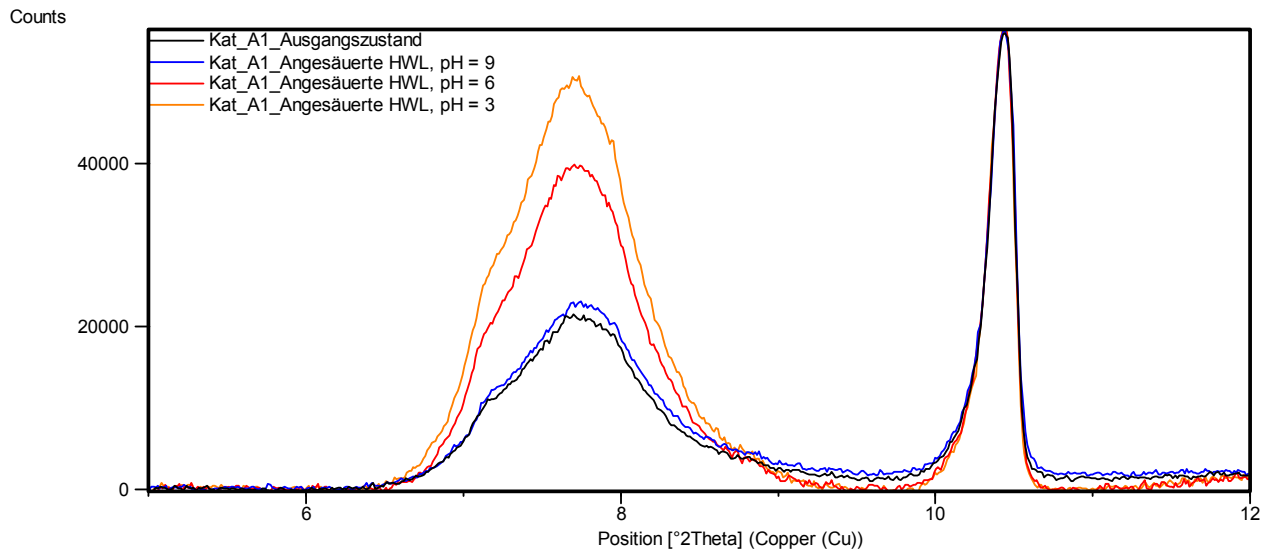


Abbildung 96: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes

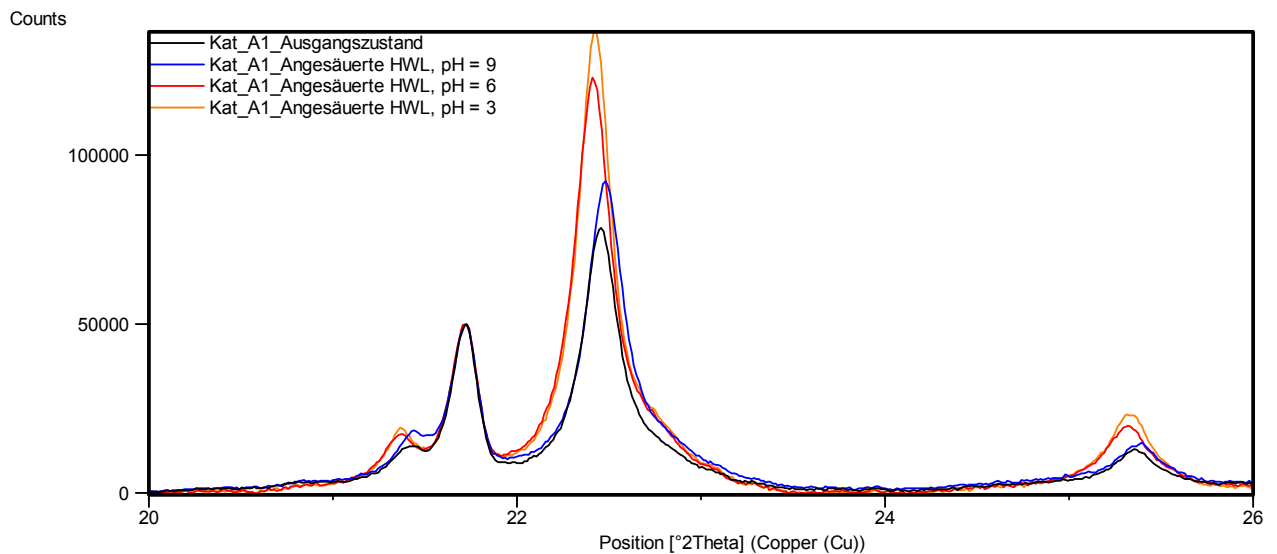


Abbildung 97: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $20^\circ \leq 2\theta < 26^\circ$ vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Peakposition des Reflexes bei $2\theta = 22,4^\circ$ der sauer-geleachten Proben ist gegenüber der Peakposition des Reflexes des Ausgangszustandes zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Es wird vermutet, dass die Verschiebung der Peakreflexe zu kleineren Winkeln auf eine Vergrößerung der Elementarzelle der Kat_A1 Probe

hinweist [90]. In Tabelle 27 sind die Intensitätsverhältnisse der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 7,6^\circ$ und des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ dargestellt. Hierbei ist eine Zunahme der Intensität der Beschichtungsreflexe relativ zu den Reflexen des Substrats deutlich. Bei der Metallauswaschung im basischen Milieu ($\text{pH} = 9$) ist nur eine kleine Änderung im Beschichtung/Substrat-Verhältnis zu beobachten. Im sauren Milieu ($\text{pH} = 3$) nimmt die Intensität um das 2,3-fach von 0,38 auf 0,89 zu. Für diesen Effekt findet sich keine Literatur, die die Zunahme des Beugungsreflexes von Zeolithen genauer beschreibt.

Tabelle 27: XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysatoren, Beschichtung ($7,6^\circ$):Substrat ($10,4^\circ$)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,38
HWL, $\text{pH} = 9$	0,41
Angesäuerte HWL, $\text{pH} = 6$	0,70
Angesäuerte HWL, $\text{pH} = 3$	0,89

In den Abbildungen 98 und 99 sind die Röntgendiffraktogramme der Kat_A3- und Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung dargestellt. Mit zunehmender Säurestärke wird jedoch im Gegensatz zum Kat_A1-Katalysator eine Abnahme der Beschichtungsreflexe beobachtet.

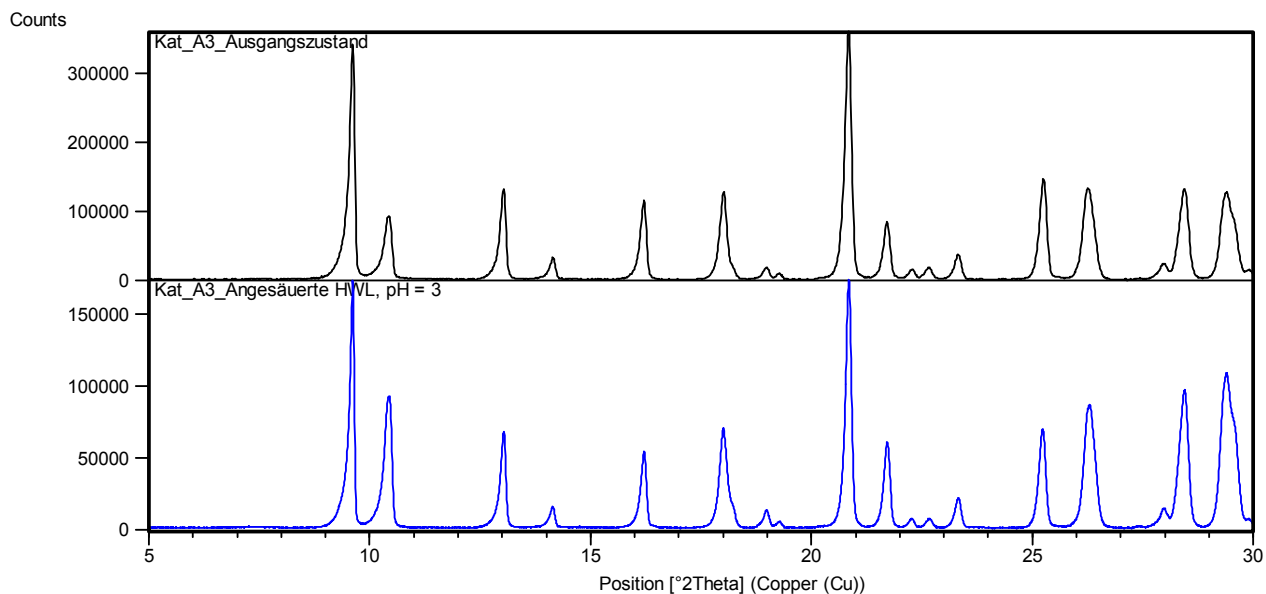


Abbildung 98: Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung

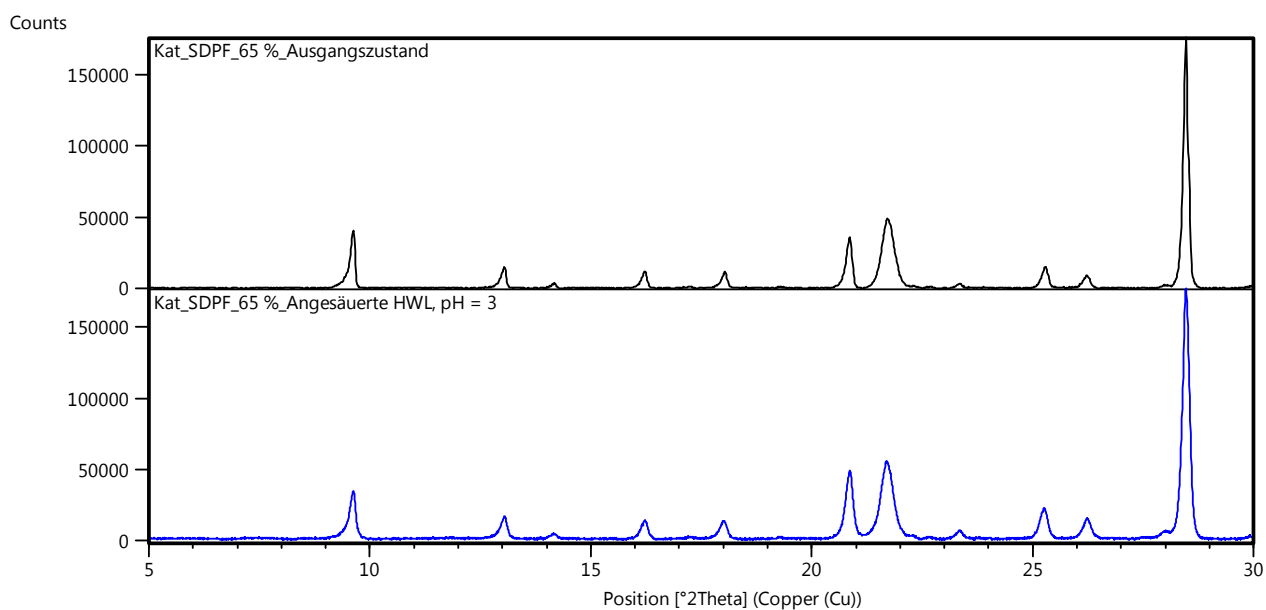


Abbildung 99: Röntgendiffraktogramme der Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung

In den Tabellen 28 und 29 sind die Intensitätsverhältnisse zwischen der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 9,6^\circ$ und dem Substrat bei $2\theta = 10,4^\circ$ für Kat_A3 bzw. dem Substrat bei $2\theta = 28,5^\circ$ für Kat_SDPF dargestellt. Beim Auswaschen des Kupfers im

sauren Milieu zeigen die Ergebnisse eine Intensitätsverringerng der SCR-Beschichtung.

Tabelle 28: XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (10,4°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	3,70
Angesäuerte HWL, pH = 3	1,88

Tabelle 29: XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_SDPF-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (28,5°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,23
Angesäuerte HWL, pH = 3	0,19

In der nachfolgenden Tabelle 30 werden die XPS-Elementkonzentrationen der unbehandelten und mit geleachten Katalysatoroberfläche der Kat_A1-Katalysatoren verglichen. Die XPS-Analyse ergab, dass auf der geleachten Oberfläche Kupfer nicht nachgewiesen werden könnte. Dafür wurden nach dem Leachingprozess jedoch Aluminiumanteile sichtbar. Die Spektren wurden auf das C 1s-Signal bei 285,0 eV bezogen, um die Messungen untereinander vergleichen zu können [73-75].

Tabelle 30: XPS-Elementkonzentrationen des unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysators

	Elementkonzentrationen / at-%				
Zustand	C	O	Si	Al	Cu
Ausgangszustand	4,7	65,8	29,0	-	0,5
pH = 3	13,4	60,7	25,2	0,7	-

In Tabelle 31 ist die dazugehörige Bindungsenergie der Elemente auf der Katalysatoroberfläche von Kat_A1 dargestellt.

Tabelle 31: XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien des unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysators

	BE / eV				
Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Al 2p	Cu 2p
Ausgangszustand	285,0	533,0	103,9	-	934,3
pH = 3	285,0	533,0	103,5	74,5	-

In den Tabellen 32 und 33 sind die Elementzusammensetzung sowie die zugehörigen Bindungsenergien der typischen Elemente auf der Kat_A3-Katalysatoroberfläche im ungeleachten und geleachten Zustand dargestellt.

Tabelle 32: XPS-Elementkonzentrationen des unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysators

	Elementkonzentrationen / at-%				
Zustand	C	O	Si	Al	Cu
Ausgangszustand	14,2	52,0	3,0	27,4	3,4
pH = 3	11,4	58,8	2,5	26,3	1,0

Tabelle 33: XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien des unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysators

	BE / eV				
Zustand	C 1s	O 1s	Si 2p	Al 2p	Cu 2p
Ausgangszustand	285,0	531,1	102,4	74,5	934,5
pH = 3	285,0	532,2	102,6	74,9	935,2

Aus den Ergebnissen der Tabellen zeigt sich, dass sich die Kupferkonzentration auf der Kat_A3-Oberfläche durch die saure Metallauswaschung abgenommen hat. Der Kupferanteil auf der Oberfläche erniedrigt sich nach dem Leaching bei pH = 3 um 70 %. In Tabelle 34 wurden die Anteile der Elemente Kupfer und Aluminium jeweils mit Silizium ins Verhältnis gesetzt. Hierbei nimmt die Kupfermenge relativ zum Ausgangszustand um 35 % ab und die Aluminiummenge geringfügig zu. Eine Begründung für die Erhöhung des Aluminiumanteils auf der Katalysatoroberfläche von Kat_A3 könnte sein, dass durch die wässrige Metallauswaschung eine Dealuminierung ausgelöst wird [20,86,94].

Tabelle 34: Cu/Si- und Al/Si-Verhältnis auf der Kat_A3-Katalysatoroberfläche vor und nach einer Metallauswaschung

Zustand	Cu / Si (Kat_A3: Oberfläche)	Al / Si (Kat_A3: Oberfläche)
Ausgangszustand	1,125	9,031
pH = 3	0,423	10,732

Weiterhin wurden für Kat_A3 hochaufgelöste Cu 2p-Spektren aufgenommen und gefittet (Abbildung 100).

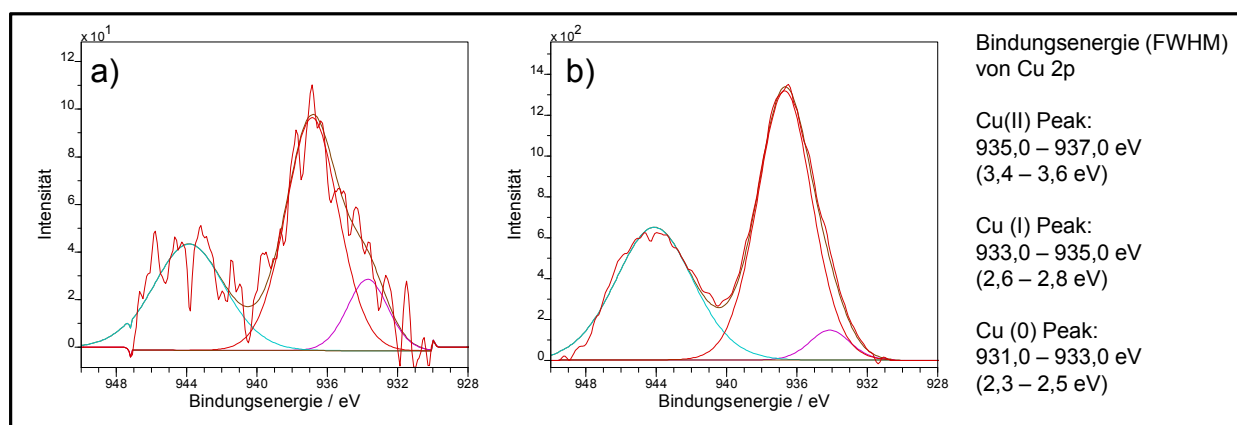


Abbildung 100: Fitanalyse der Cu-2p-Linie der Kat_A3-Katalysatoren im a) unbehandelten und im b) geleachten Zustand

Tabelle 35: Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A3-Katalysator vor und nach einer Metallauswaschung

Zustand	BE / eV (FWHM)			Flächenanteil / %		
	Cu(I) / eV	Cu(II) / eV	Cu(0) / eV	Cu(I) / %	Cu(II) / %	Cu(0) / %
Ausgangszustand	933,7 (2,73)	936,8 (3,51)	-	19,2	80,8	-
pH = 3	934,1 (2,69)	936,7 (3,62)	-	7,6	92,4	-

Wie in Abbildung 100 und in Tabelle 35 dargestellt, lassen sich die Kupfersignale mit zwei Komponenten beschreiben. Ein Teil der Cu(I)-Komponente wird möglicherweise nach einer sauren Metallauswaschung zu Cu(II) oxidiert. Für das in Abbildung 100 gefittete Kupfersignal ist im Ausgangszustand und nach der Auswaschung eine Zunahme der Cu(II)-Menge bei 936,7 eV zu beobachten.

Zur Berechnung des Augerparameters α' der Aktivkomponente Kupfer wird die Bindungsenergie (E_B) von Cu 2p und die kinetische Energie (E_{kin}) von Cu KLL bestimmt und miteinander verknüpft (Tabelle 36 und Abbildung 101).

Tabelle 36: Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung

Zustand	Cu 2p / eV	KE / eV	α' / eV
Ausgangszustand	934,5	916,6	1851,1
pH = 3	935,2	915,8	1851,0
CuO [25]	933,8	917,6	1851,4
Cu ₂ O [25]	932,3	916,6	1848,9

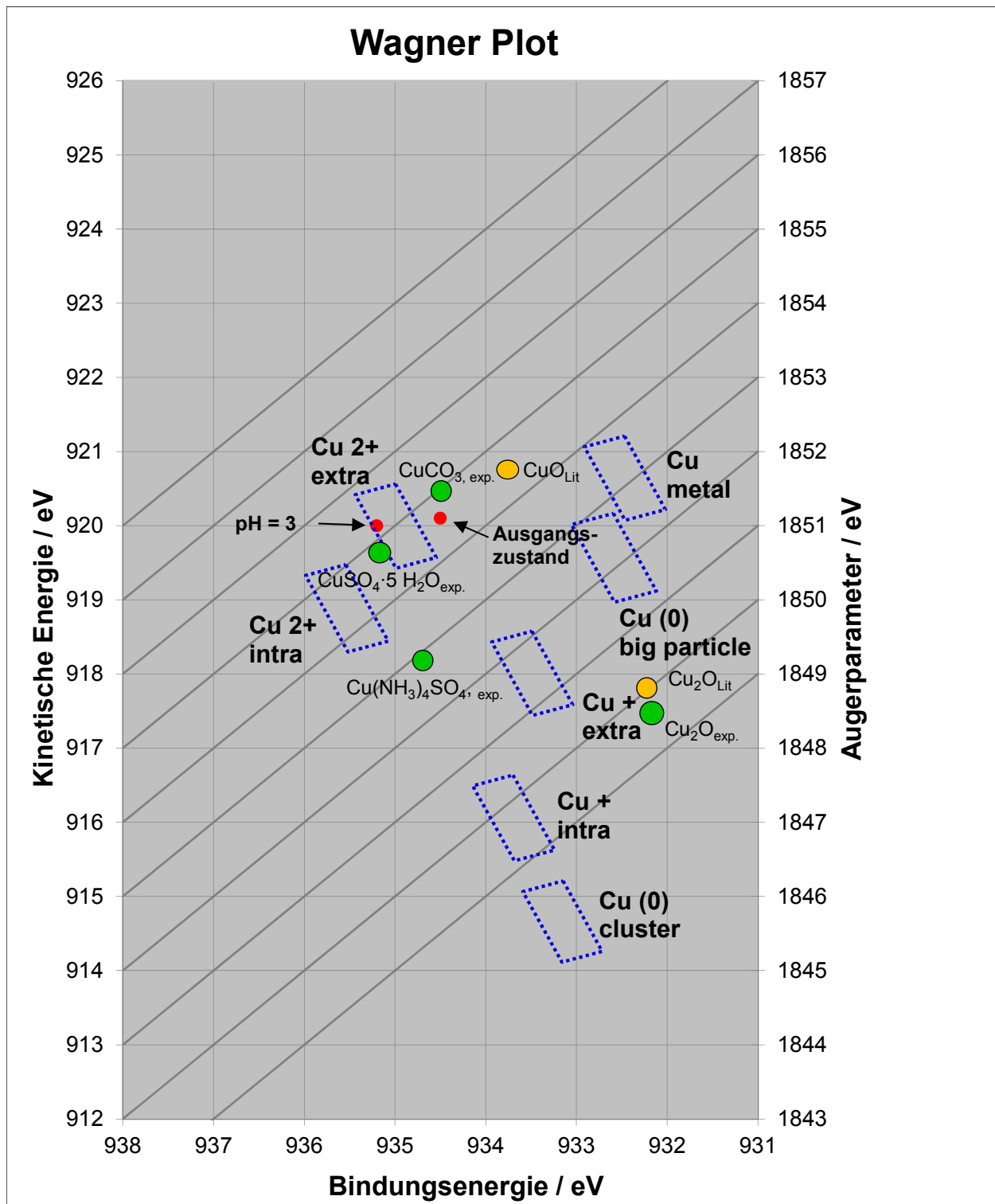


Abbildung 101: Wagner-Plot der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung, pH = 3

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Metallauswaschung der kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

Die durch den im schwefelhaltigen Kraftstoff befindlichen Schwefel (> 10 ppm) [1] hervorgerufene saure Lösung kann eine Auswirkung auf die SCR-Katalysatoren in einer SCR-Anlage im Fahrzeug haben. Hierbei erweist sich die Bildung der Kondensatlösung als problematisch. Die Zusammensetzung des Kondensats aus einem MDB-Motor ist in Anhang 10.3 (Tabelle 43) angegeben. Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, begünstigt eine Lösung im sauren Milieu die Austragung der Aktivkomponente Kupfer, wodurch die Aktivität der SCR-Katalysatoren herabgesetzt wird. In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Metallauswaschung anhand der verschiedenen SCR-Systeme *Chabasit*- und *beta*-Zeolith untersucht. Mittels der Modellgasuntersuchung konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF nach einem Kupferverlust eine irreversible Desaktivierung zeigen. Durch Ausheizen der SCR-Proben konnte die ursprüngliche Aktivität der SCR-Katalysatoren nicht wiederhergestellt werden. Mit Hilfe der XRD-Untersuchung wurde eine Beeinträchtigung in der Struktur des Zeolithen nachgewiesen. Der Kat_A3-Katalysator ist mit einem Verlust von ca. 30 % an Kupfer säureresistenter bei einem pH-Wert von 3 als der Kat_A1, der einen ca. 80%-igen Verlust aufweist. Zudem hat die Kat_A3-Beschichtung eine höhere thermische Stabilität bis zu 850 °C als der Kat_A1, was sich mit den Eigenschaften von *Chabasit*-Zeolithen im Vergleich zu *beta*-Zeolithen deckt [40].

7 Einfluss der motorischen Alterung auf die kupferhaltigen SCR-Katalysatoren

In diesem Kapitel sollen unter realen Bedingungen im Fahrzeug gealterte SCR-Katalysatoren untersucht werden. Zur Charakterisierung werden die Erkenntnisse der thermischen Alterung (Kapitel 4), der Verschwefelung der Katalysatoren (Kapitel 5) und der Auswaschung der aktiven Komponente (Kapitel 6) genutzt. Die herangezogenen Laufleistungen beziehen sich auf identische Fahrprofile, um einen besseren Vergleich zu erhalten. In Abbildung 102 ist ein Ausschnitt des SCR-Katalysators Kat_A1 aus einem 2.0 l TDI Fahrzeug im Unterboden mit einer Laufleistung von 50.000 km dargestellt. Im Anhang 10.7 (Abbildung 122) ist zum Vergleich ein motorgealterter Katalysator Kat_A3 mit einer Laufleistung von 100.000 km dargestellt.



Abbildung 102: Ausschnitt eines motorgealterten SCR-Katalysators Kat_A1 mit einer Laufleistung von 50.000 km aus einem 2.0 l TDI Fahrzeug im Unterboden

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren fällt auf, dass motorisch gealterte Proben Verfärbungen im unteren Bereich aufweisen. Um einen möglichen Zusammenhang der Verfärbung mit den SCR-Eigenschaft und der NO_x-Aktivität zu überprüfen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

Um die Aktivität der SCR-Katalysatoren Kat_A1 und Kat_A3 nach einer motorischen Alterung beurteilen zu können, wurde eine Modellgasuntersuchung durchgeführt. Ergebnisse zu motorisch gealterten Kat_SDPF-Katalysatoren sind noch nicht vorhanden.

In Abbildung 103 werden die Ergebnisse der NO_x-Konvertierung der Kat_A1-Katalysatoren nach unterschiedlichen Laufleistungen mit dem Ergebnis nach hydrothermalen Alterung bei 750 °C verglichen.

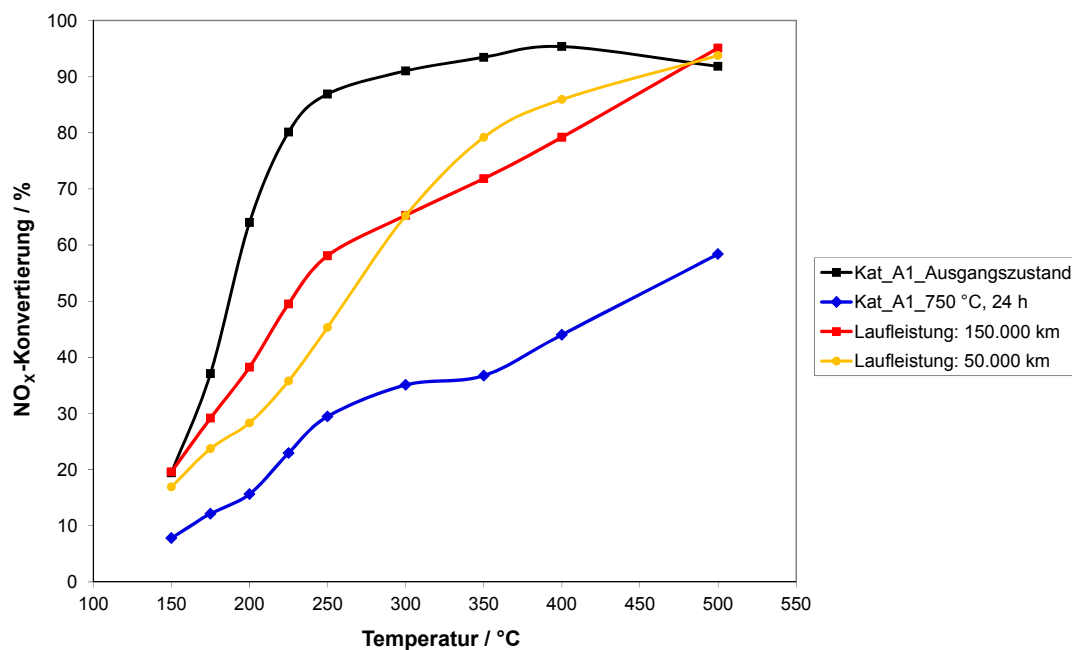


Abbildung 103: Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothermalen Alterung, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 60.000 h⁻¹

Die Ergebnisse zeigen, dass der Kat_A1-Katalysator durch eine hydrothermale Alterung bei 750 °C stärker belastet wird als durch eine motorische Alterung über eine Laufleistung von 50.000 km und 150.000 km. Bei 200 °C liegen die NO_x-Umsätze mit einer Laufleistung von 50.000 km bei 25 % und von 150.000 km bei 35 %, wohingegen Kat_A1 bei dieser Reaktionstemperatur im unbehandelten Zustand eine NO_x-Konvertierung von 65 % erreicht. Nach hydrothermalen Alterung bei 750 °C liefert der SCR-Katalysator nur noch einen Umsatz von 15 %. Im Bereich von 400 °C bis 500 °C erreicht der motorisch gealterte Kat_A1 bis zu 85 %, während die ofengealterte Probe lediglich einen Umsatz von 55 % aufweist.

In Abbildung 104 ist die NO_x -Konvertierung des Kat_A3-Katalysators vor und nach einer motorischen Alterung dargestellt. Zum Vergleich liefert der SCR-Katalysator im Bereich zwischen 300 °C und 500 °C einen NO_x -Umsatz über 90 %. Jedoch führt die motorische Alterung des Kat_A3-Katalysators, gemessen nach einer Laufleistung von 100.000 km und 200.000 km, zu einer Verschlechterung unterhalb von 300 °C von 20 %. Nach hydrothermalen Alterung bei 850 °C wird der Kat_A3-Katalysator stärker belastet, sodass die NO_x -Konvertierung im Bereich von 300 °C und 500 °C 80 % beträgt.

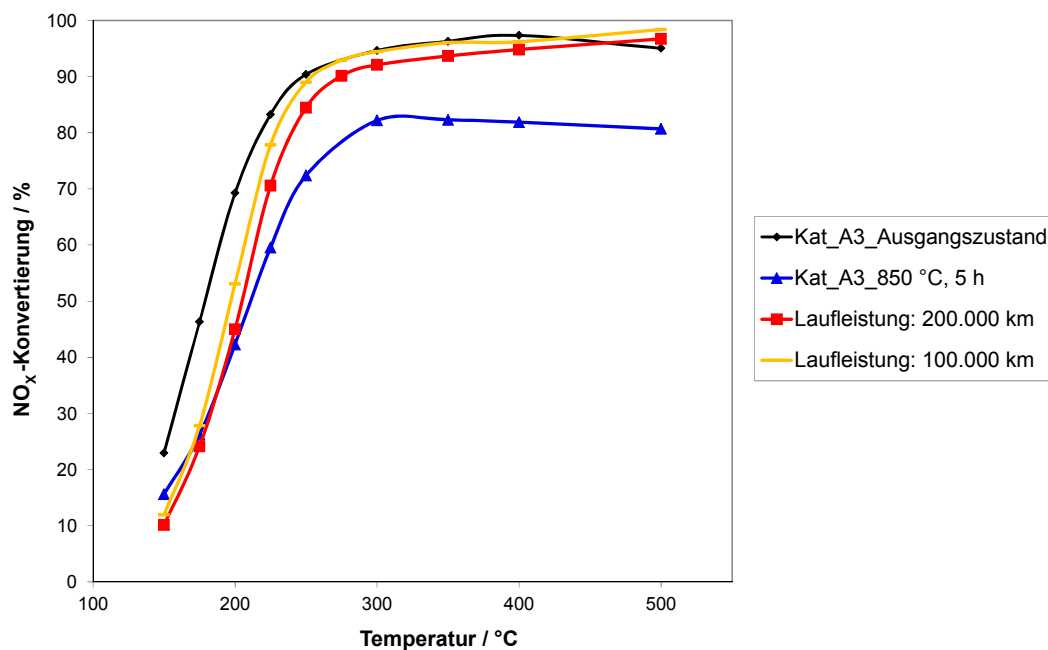


Abbildung 104: Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

Abbildung 105 zeigt die NH_3 -Speicherkapazität von Kat_A1 im motorisch gealterten Zustand. Hierbei wird deutlich, dass die motorische Alterung keinen signifikanten Einfluss auf die Speicherefähigkeit von Ammoniak hat.

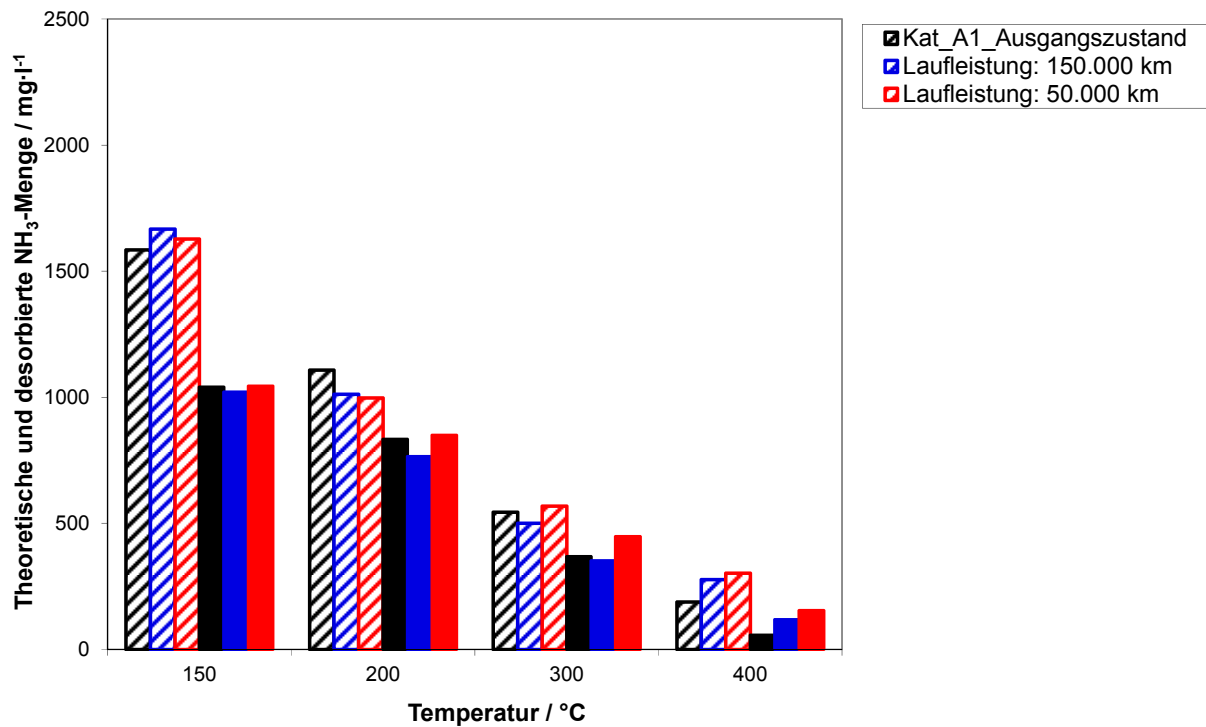


Abbildung 105: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

In Abbildung 106 ist die Bildung von Lachgas im unbehandelten sowie im motorisch gealterten Zustand des Katalysators Kat_A1 dargestellt. Bei 150 °C ist die Bildung von N_2O leicht erhöht. Im Gegensatz dazu ist ab 200 °C kein signifikanter Unterschied zum Ausgangszustand erkennbar.

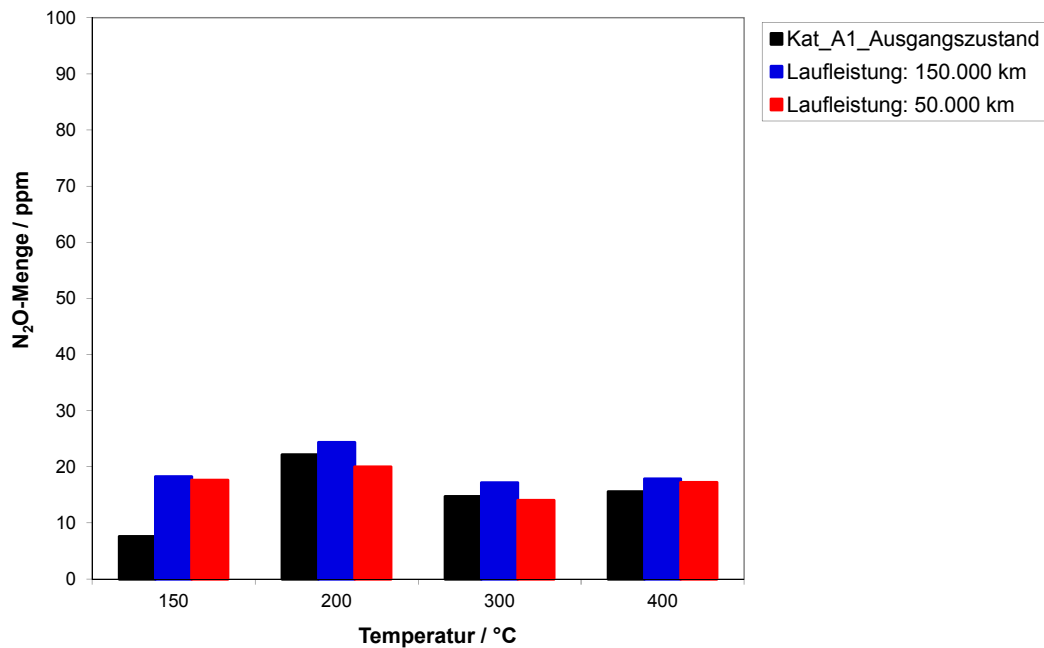


Abbildung 106: N₂O-Menge der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Gasverhältnis NO:NO₂ = 1:0, RG = 60.000 h⁻¹

Weiterhin wurde an dem Katalysator Kat_A1 die spezifische Oberfläche untersucht.

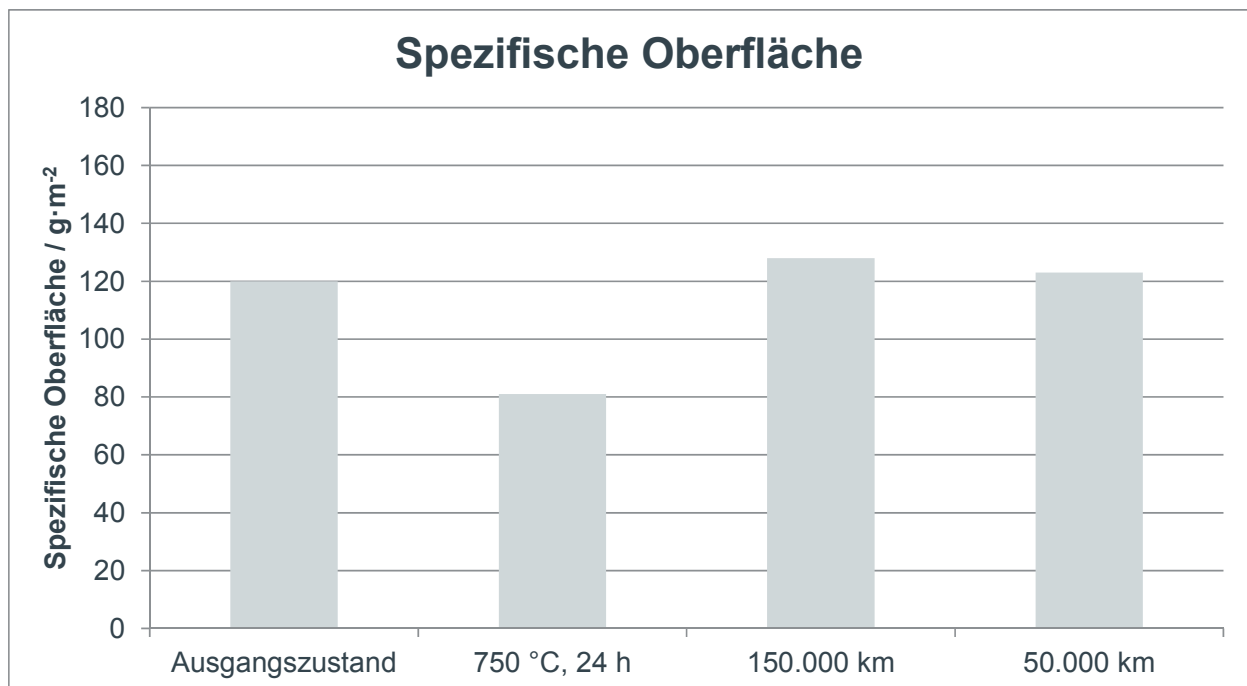


Abbildung 107: Spezifische Oberfläche der Kat_A1-Katalysatoren nach der BET-Methode mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothermalen Alterung

Die spezifischen Oberflächen der motorisch gealterten Kat_A1-Proben zeigen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem unbehandelten Zustand (Abbildung 107). In

Abbildung 108 sind die Röntgendiffraktogramme der KAT_A1-Katalysatoren mit einer Laufleistung von 150.000 km und 50.000 km dargestellt.

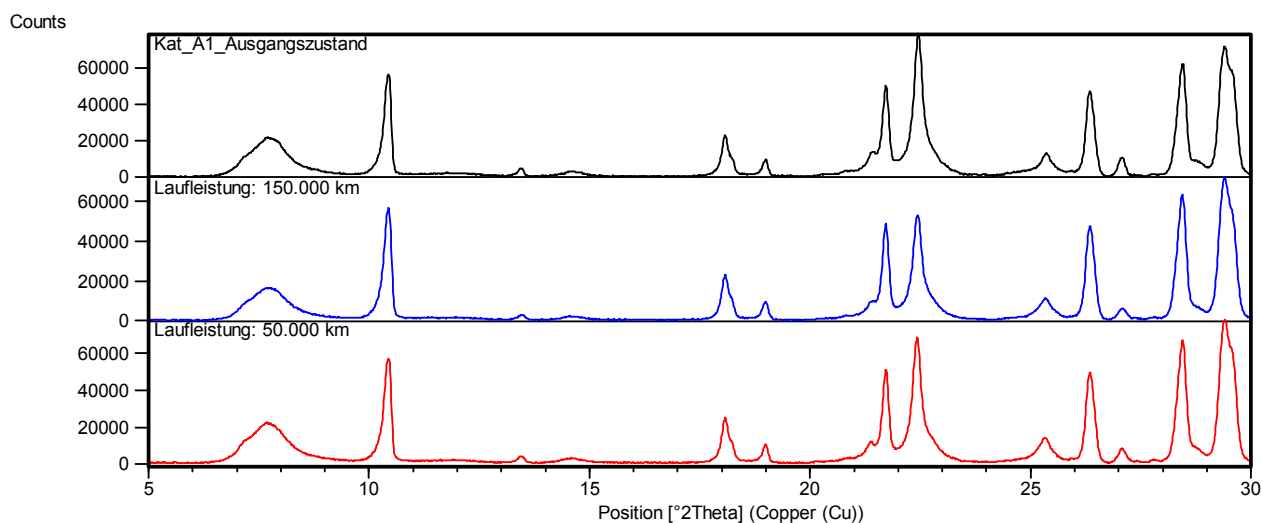


Abbildung 108: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen

Die Diffraktogramme der untersuchten Proben zeigen die typischen Beugungsreflexe der SCR-Beschichtungen. Nach geringerer motorischer Alterung (Laufleistung von 50.000 km) sind keine signifikanten Veränderungen sichtbar. Tabelle 37 zeigt jedoch Veränderungen der Probe mit einer Laufleistung von 150.000 km gegenüber der unbehandelten Probe und der Probe mit einer Laufleistung von 50.000 km. Hierbei sind die Intensitätsverhältnisse zwischen der SCR-Beschichtung bei $2\theta = 7,6^\circ$ und dem Substrat bei $2\theta = 10,4^\circ$ dargestellt. Die Kat_A1-Probe mit einer Laufleistung von 150.000 km weist ein niedriges Intensitätsverhältnis auf. Diese Beobachtung kann durch den Beginn der Zerstörung von der Zeolithstruktur erklärt werden. Zudem ist eine Verschiebung der Beugungsreflexe der gealterten Probe mit einer Laufleistung von 150.000 km zu kleineren 2θ -Werten zu beobachten. Dies wird, wie im vorherigen Kapitel 4 beschrieben wurde, durch eine Vergrößerung der Elementarzelle der Kat_A1-Probe hervorgerufen. Die XRD-Untersuchung lässt erkennen, dass die Struktur des kupferhaltigen SCR-Zeolithen intakt ist. In Abbildung 109 wurde auf die Intensität des Substrates bei $2\theta = 10,4^\circ$ normiert.

Tabelle 37: XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°)

Zustand	Intensitätsverhältnis Beschichtung:Substrat
Ausgangszustand	0,38
Laufleistung: 50.000 km	0,38
Laufleistung: 150.000 km	0,29

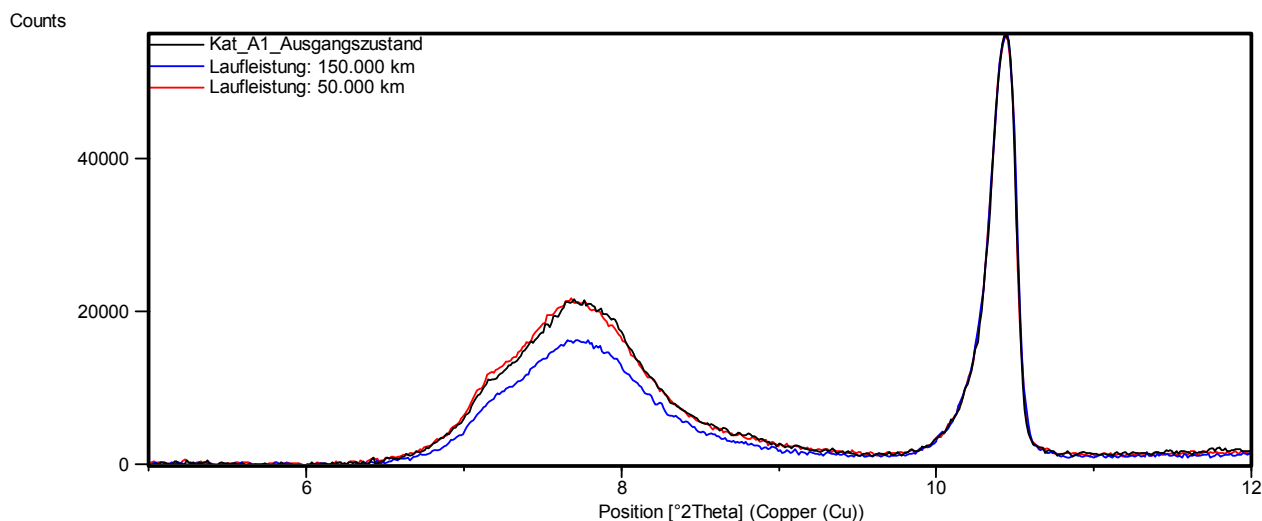


Abbildung 109: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ mit unterschiedlichen Laufleistungen

Um Erkenntnisse über die Bindungszustände der Kupferatome und über die Elementverteilung auf der Katalysatoroberfläche zu erhalten, wurde der Kat_A1 mit einer Laufleistung von 50.000 km einer XPS-Untersuchung unterzogen und mit einer unbehandelten Probe verglichen. Hierbei wurden die dunklen Stellen genauer betrachtet. Die dargestellten Übersichtsspektren wurden auf die C 1s-Linie bei 285,0 eV bezogen [73-75]. Abbildung 110 zeigt ein Übersichtsspektrum der motorisch gealterten Kat_A1-Probe.

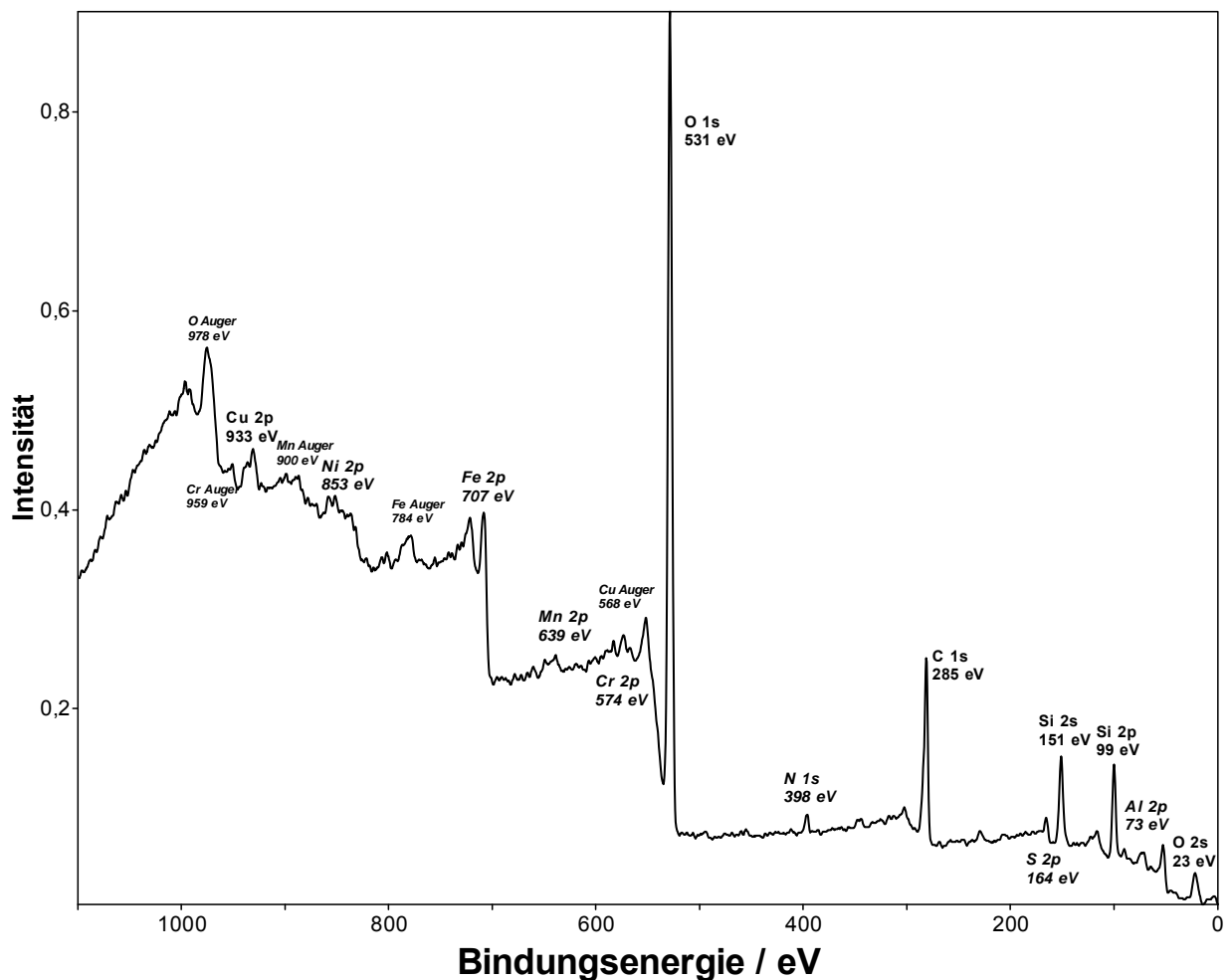


Abbildung 110: XPS-Übersichtsspektrum des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km

Die dazugehörige Elementzusammensetzung der motorgealterten Probe zeigt Tabelle 38.

Tabelle 38: XPS-Elementkonzentration des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km

	Elementkonzentrationen / at-%								
	C	O	N	S	Si	Cr	Fe	Mn	Cu
50.000 km	22,1	57,7	2,1	2,4	9,0	1,8	3,1	0,7	1,1

Neben den für Kat_A1 typischen Elementen werden in der Oberflächenschicht der motorgealterten Proben noch Kohlenstoff, Stickstoff und weitere Elemente wie Schwefel, Chrom, Eisen und Mangan beobachtet. Es könnte hierbei um Verunreinigungen durch die Abgasrohrbestandteile (Cr/Fe/O) sowie durch restliche Harnstoffwasserlösung (N/O) handeln, die bei der Einspritzung auf dem Katalysator

abgelagert wurde. In den Tabellen 39 und 40 sind die Mengenanteile der an der Beschichtung beteiligten Elemente zu denen von Silizium ins Verhältnis gesetzt. Aus der Gegenüberstellung des Cu/Si-Verhältnisses an der Oberfläche des unbehandelten und des motorisch gealterten Kat_A1-Katalysators (Tabelle 39) ist ersichtlich, dass die Cu-Menge nach einer motorischen Alterung am größten ist. Sie beträgt das 7-fache der Menge eines unbehandelten SCR-Katalysators. Durch das Abtragen der SCR-Beschichtung von ca. 3 nm pro Minute, auch Sputtern genannt, ändert sich die Elementzusammensetzung (Tabelle 40). Dabei ist eine Abnahme der Elemente mit zunehmender Sputterzeit zu beobachten.

Tabelle 39: Cu/Si-Verhältnis an der Oberfläche und im Volumen des Katalysators Kat_A1 mit einer Laufleistung von 50.000 km

Zustand	Cu / Si (Kat_A1: Oberfläche)
Ausgangszustand	0,017
850 °C, 5 h	0,009
50.000 km	0,125

Tabelle 40: Tiefenprofil des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km

Sputterzeit	Cu/Si- Verhältnis	N/Si- Verhältnis	S/Si- Verhältnis	Cr/Si- Verhältnis	Fe/Si- Verhältnis	Mn/Si- Verhältnis
	50.000 km	50.000 km	50.000 km	50.000 km	50.000 km	50.000 km
Nach 0 min	0,125	0,233	0,266	2,456	0,339	0,080
Nach 30 min	0,053	0,088	0,109	0,987	0,133	-
Nach 90 min	0,043	0,081	0,099	0,921	0,127	-

In Tabelle 41 und in Abbildung 111 werden die Bindungsenergien BE der Photoelektronen Cu 2p, die kinetischen Energien KE der Augerelektronen Cu KLL und die kombinierten Augerparameter des motorgealterten Kat_A1-Katalysators nach unterschiedlichen Sputterzeiten mit dem Ausgangszustand verglichen.

Tabelle 41.: Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A1-Katalysatoren mit einer Laufleistung von 50.000 km

Zustand	BE / eV	KE / eV	α' / eV
Ausgangszustand	934,3	913,4	1847,7
50.000 km	934,0	915,7	1849,7
50.000 km nach 30 min Sputtern	933,5	916,0	1849,5
50.000 km nach 90 min Sputtern	933,9	916,7	1850,6
CuO [25]	933,8	917,6	1851,4
Cu₂O [25]	932,3	916,6	1848,9

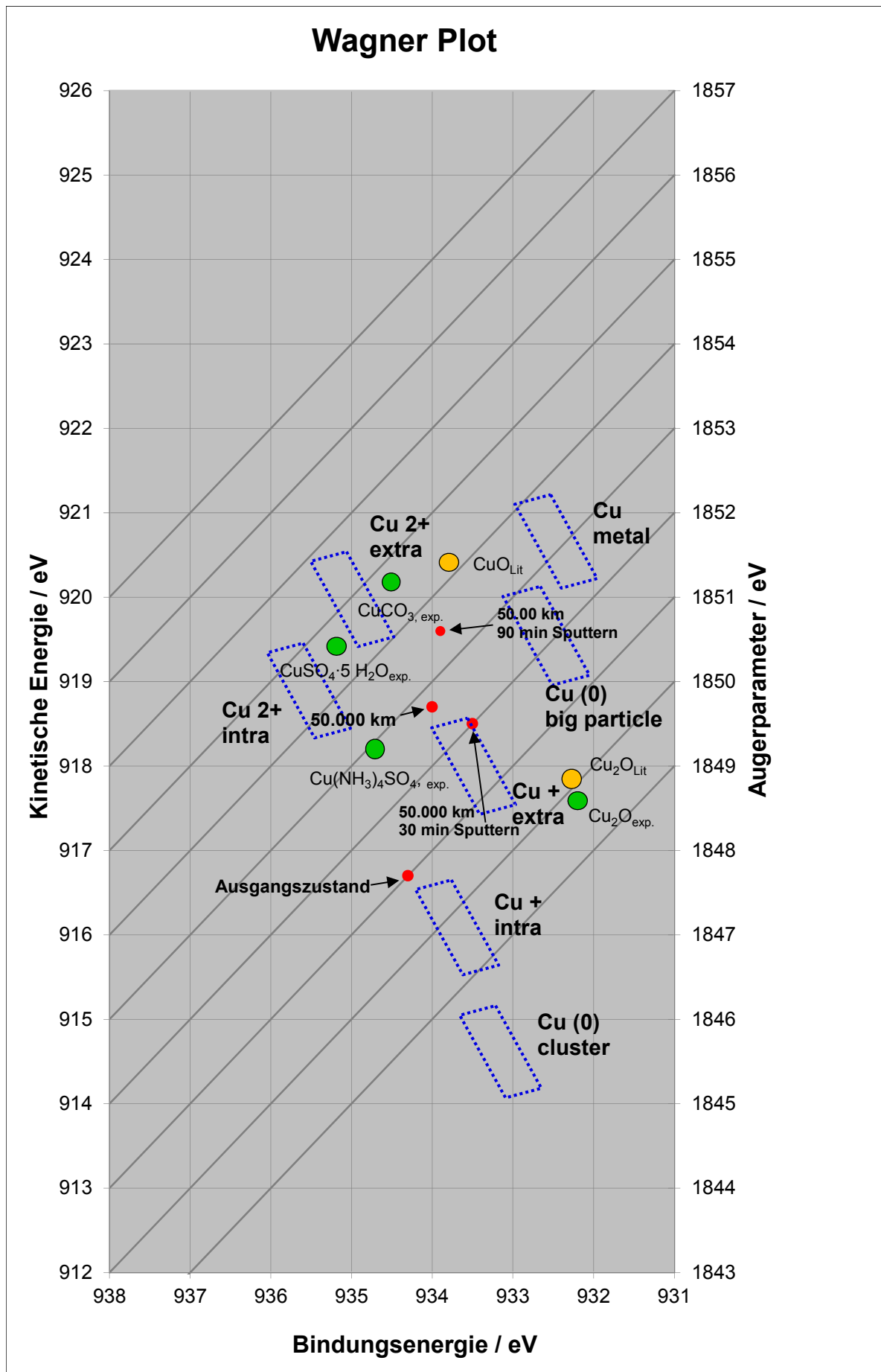


Abbildung 111: Wagner-Plot des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km

Aus den Ergebnissen in Abbildung 111 geht hervor, dass sich der Bindungszustand des Kupfers auf der motorischen Kat_A1-Oberfläche verändert hat. Im unbehandelten sowie im hydrothermal gealterten Zustand liegt Kupfer in Cu(I) intra-Region vor. Im Gegensatz dazu ist das Kupfer nach einem motorischen SCR-Betrieb in Cu(II)-Region zuzuordnen [23]. Die REM-Untersuchung bestätigt das Ergebnis der Kupferzunahme an der Katalysatoroberfläche. Abbildung 112 zeigt die erhaltenen Elementverteilungen von Kupfer (rot) und Silizium (grün) der unterschiedlich gealterten Kat_A1-Proben. Im Ausgangszustand scheint die Verteilung von Kupfer und Silizium auf der SCR-Oberfläche gleichmäßig zu sein. Nach hydrothormaler Alterung bei 850 °C ist jedoch der Kupferanteil geringer (Kapitel 4). Dagegen ist Kupfer an den dunkel gefärbten Stellen, wie in Abbildung 102 dargestellt, des SCR-Systems nach einer motorischen Alterung hoch konzentriert.

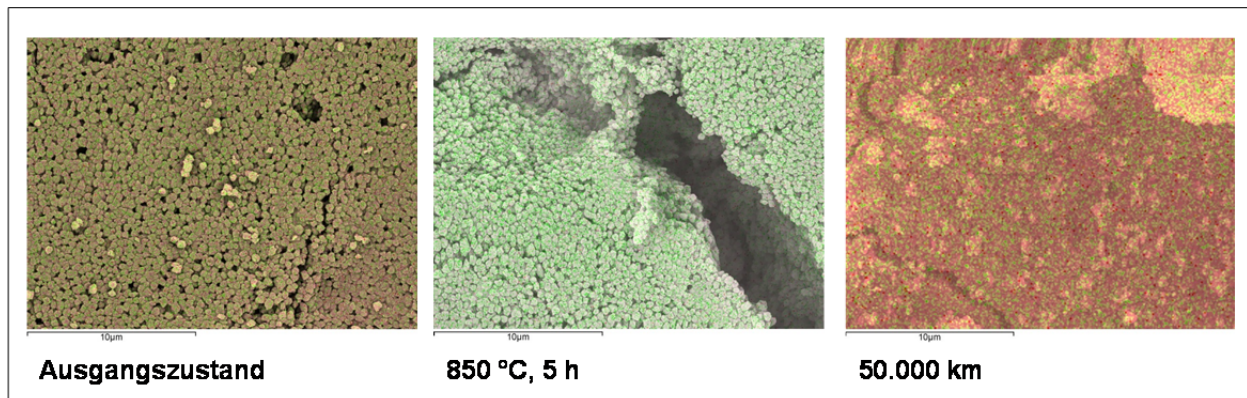


Abbildung 112: REM_Aufnahmen der Kat_A1-Katalysatoren: unbehandelt, 850 °C, 50.000 km

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen und die REM-Bilder zeigen, dass es sich bei der dunklen Verfärbung auf dem motorisch gealterten SCR-Katalysator um eine Ansammlung von Kupfer in Form von Cu(II) handelt. Diese Verfärbung lässt sich nach dem Leachingverfahren, wie in Kapitel 6 beschrieben, nachstellen. Hierbei wird nur ein Teil des Substrates mit Lösung bedeckt, wodurch die porenreiche SCR-Beschichtung die Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften aufsaugt. Den möglichen Verlauf zeigt schematisch Abbildung 113. Dabei werden in dem wässrigen Medium die Kupferspezies aus dem Zeolithen komplexiert.

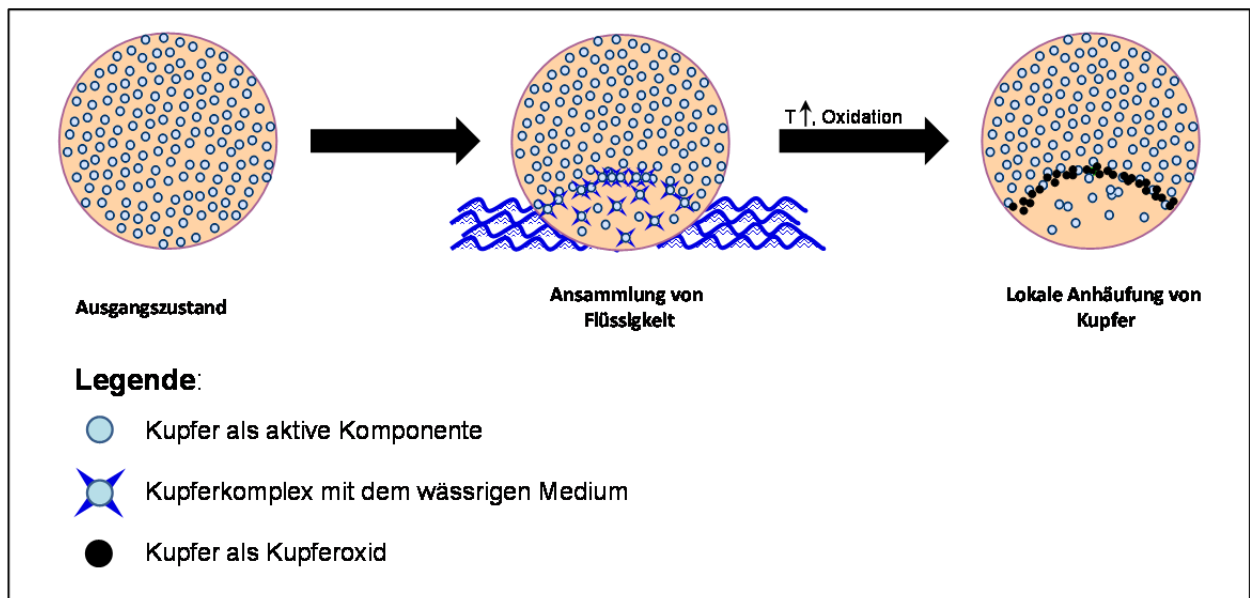


Abbildung 113: Schematische Darstellung einer Ringbildung des Kat_A1-Katalysators, wie in Abbildung 102 dargestellt

Dieser Komplex wandert aus den Poren des Zeolithen und häuft sich an der Beschichtungsoberfläche an. Bei hohen Betriebstemperaturen verdunstet ausschließlich die Lösung. In der Abgasanlage herrscht eine oxidierende Atmosphäre, sodass eine teilweise Oxidation des freiliegenden Kupfers an der Oberfläche durch hohe Temperaturen begünstigt wird. Hierbei wird Cu(I) zu Cu(II) oxidiert bzw. schwarzes Kupferoxid gebildet (Abbildung 113). Zudem wurde mittels der XPS-Analyse vermehrt Cu(II) auf der dunklen Oberfläche untersucht.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In einer Vielzahl von Fahrzeugen mit Dieselmotor werden Abgasnachbehandlungssysteme notwendig, um die zukünftige Euro VI-Abgasnorm einzuhalten. Bei dieser Abgasnachbehandlung wird zwischen einem SCR-System und einem NO_x -Speicherkatalysatorsystem unterschieden. Gegenüber dem NO_x -Speicherkatalysator zeichnet sich das SCR-System dadurch aus, dass es die Stickoxide in einem breiten Betriebstemperaturbereich auf ein Minimum reduziert. Zu den Nachteilen dieses Systems zählen jedoch die erhöhte Anzahl an zusätzlichen Bauteilen sowie das zusätzlich notwendige Betriebsmittel Harnstoffwasserlösung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche kupferhaltige Zeolithkatalysatoren (*Chabasit*- und *beta*-Zeolith) für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden NO_x mit Ammoniak NH_3 als Reduktionsmittel untersucht. Die untersuchten Kupferzeolithe zeigten zum einen SCR-Aktivität in einem breiten Betriebstemperaturbereich, zum anderen thermische und chemische Stabilität. Die SCR-Beschichtungen Kat_A1, Kat_A3 auf einem Durchflusssubstrat sowie Kat_SDPF auf einem Partikelfilter wurden hinsichtlich verschiedener Einflussgrößen untersucht. Hierzu zählen die hydrothermale Alterung (Kapitel 4), die Verschwefelung (Kapitel 5), die Metallauswaschung (Kapitel 6) und eine motorische Alterung (Kapitel 7). Zur Katalysatorcharakterisierung wurde eine Vielzahl von Messmethoden wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Elementanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Rasterelektronenmikroskopie / energiedispersive Röntgenanalyse (REM/EDX), N_2 -Physisorptionsanalyse, Chemisorptionsanalyse, Röntgenbeugung (XRD) sowie Modellgasuntersuchungen angewandt. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse konnten umfangreiche Rückschlüsse auf die Eigenschaften der unterschiedlichen SCR-Katalysatoren gezogen werden.

Die wichtigsten Eigenschaften und Ergebnisse der zwei untersuchten kupferhaltigen SCR-Katalysatoren sowie des SCR-beschichteten Partikelfilters sind in Tabelle 42 zusammengefasst:

Tabelle 42: Ergebnisse der untersuchten SCR-Katalysatoren im Überblick; + = positiv, - = negativ, o = neutral

Eigenschaften	Kat_A1	Kat_A3	Kat_SDPF
Zeolithtyp	BEA	CHA	CHA
Substrat	Durchflusssubstrat Cordierit	Durchflusssubstrat Cordierit	Dieselpartikelfilter SiC
Spezifische Oberfläche / g·m⁻²	120	160	75
Kupferspezies als Hauptkomponente	Cu(I)	Cu(II)	Cu(II)
NO_x-Konvertierung	+	+++	+++
N₂O-Menge	-	o	o
NH₃-Speicher	+	+++	++
Thermische Stabilität	o	+++	+++
SO₂-Desaktivierung	o	o	o
Säureresistenz	-	++	++
Cu-Austrag	+++	+	+

Die höchste Aktivität bei der SCR-Reaktion hatte der kupferhaltige Zeolithkatalysator mit der *Chabasit*-Struktur für Temperaturen unterhalb 200 °C. Der *Chabasit*-Zeolith ist nicht nur sehr aktiv, sondern auch thermisch stabiler und säureresistenter als der *beta*-Zeolith. Zudem bildet die SCR-Beschichtung in Kat_A3 und Kat_SDPF in Anwesenheit von NO₂ im Abgas weniger unerwünschtes N₂O im Vergleich zu Kat_A1. Daneben besitzt der mikroporöse *Chabasit*-Zeolith eine höhere Ammoniakspeicherfähigkeit. Mit dieser NH₃-Speichermenge ist eine Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff ohne weitere Dosierung möglich. Weiterhin wurden an beiden Zeolithtypen mittels XPS-Untersuchungen die Kupferatome analysiert. Im Ausgangszustand ist die Hauptkomponente auf der Kat_A1-Oberfläche Cu(I), die auf der Kat_A3-Oberfläche Cu(II). Im Weiteren wurden die drei SCR-Katalysatoren Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal gealtert, da die Abgastemperaturen im Fahrzeug während einer Regeneration des Partikelfilters bis zu 800 °C erreichen können. Demzufolge sollte die SCR-Beschichtung eine hinreichende thermische Stabilität aufweisen. Für Kat_A3 konnte gegenüber Kat_A1 eine höhere Alterungsbeständigkeit nachgewiesen werden. Jedoch findet bei beiden SCR-Katalysatortypen nach einer thermischen Behandlung eine kristalline

Strukturveränderung statt, die vermutlich zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche geführt hat. Diese Zerstörung der Kristallstruktur ist vermutlich durch das Sintern auf der SCR-Beschichtung verursacht. Zudem wurden eine Verringerung der Kupferatome auf beiden Zeolithsysteme und ein Verlust der Mikroporosität gegenüber dem Ausgangszustand beobachtet. Diese Ergebnisse wurden mittels der N₂-Physisorption, XRD- und XPS-Untersuchung ermittelt. Der Schwefelgehalt des Kraftstoffs spielt bei der chemischen Reaktion im SCR-Katalysator in zwei Punkten eine große Rolle. Erstens kann es zu Ablagerungen von Schwefel auf der SCR-Beschichtung kommen, wodurch die katalytische NO_x-Reduktion herabgesetzt wird. Eine Entschwefelung kann u. a. über eine Partikelfilterregeneration oder durch ein zusätzliches Heizen stattfinden, um die Anfangsaktivität wieder herzustellen. Aufgrund der dadurch auftretenden hohen Temperaturen kann der Katalysator jedoch eine schnelle thermische Alterung erfahren. Zweitens kann nach der Verbrennung bei einem hohen Schwefelgehalt im Kraftstoff über die Zwischenprodukte SO₂ und SO₃ Schwefelsäure gebildet werden. In einem solchen sauren Milieu bei einem pH-Wert von 3 wurde in den Versuchen die Kupferkomponente aus der SCR-Beschichtung ausgetragen. Mittels der Modellgasuntersuchung konnte gezeigt werden, dass sich die SCR-Aktivität durch einen Kupferverlust in der Beschichtung verschlechtert. Auch durch Ausheizen der SCR-Katalysatoren konnte die ursprüngliche Aktivität nicht wiederhergestellt werden. Mit den gewonnenen Erkenntnissen der obengenannten Alterungen wurden motorgealterte SCR-Systeme untersucht. Hierbei führte eine motorische Alterung zu einer Abnahme der NO_x-Konvertierung. Wie aus den vorangegangenen Messergebnissen zu entnehmen sind, kann die Abnahme durch eine hohe Abgastemperatur, durch Verlust an Kupfer oder auf eine Ansammlung von Vergiftungskomponenten auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden. Um weitere Eigenschaften des SCR-Systems zu verstehen, kann dieses Ziel über weitere Vergiftung, wie Phosphor und Alkalimetalle, die z. B. in Biokraftstoffen enthalten sein könnten und anschließender Analysen erreicht werden. Daneben sollten u. a. die SCR-Beschichtung auf dem Dieselpartikelfilter in Gegenwart der Asche und Ruß getestet werden. Zudem könnten Studien zur genauen Bestimmung der adsorbierten Molekülen sowie der aktiven Komponenten auf der Oberfläche geführt werden. Zusammenfassend betrachtet, konnten durch die vorliegende Arbeit einige wichtige grundsätzliche Fragestellungen zu den katalytischen SCR-Eigenschaften und vor allem zu deren Veränderung durch die hydrothermale Alterung, Schwefelvergiftung, Auswaschung der Kupferkomponente und motorische Alterung geklärt werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Mollenhauer, K., Tschöke, H., Handbuch Dieselmotoren, 3. Auflage, Springer, **2007**.
- [2] Volkswagen AG, Selbststudienprogramm 230, Kfz-Abgasemissionen.
- [3] Volkswagen AG, Selbststudienprogramm 336, Der katalytisch beschichtete Dieselpartikelfilter.
- [4] Weisweiler, W., *Chem. Ing. Tech.*, **2000**, 441-449.
- [5] Eigenberger, G., *Chem. Ing. Tech.* 77, **2005**, 1333-1355.
- [6] Volkswagen AG, Selbststudienprogramm 424, Das Abgasnachbehandlungssystem Selective Catalytic Reduction.
- [7] Hadler, J., Rudolph, F., Dorenkamp, R., Düsterdiek, T., Schütte, T., Microp. Mesop. Kösters, M., 17. Aachen Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, **2008**.
- [8] Kahrstedt, J., Engler, H.-J., Dorenkamp, R., Jauns-Syfried, S., MTZ, 73. Jahrgang, 12, **2012**.
- [9] Grote, K.H., Feldhusen, J., Taschenbuch für den Maschinenbau, 22. Auflage, Springer, **2007**.
- [10] Braess, H.H., Seiffert, U., Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, 5. Auflage, Wiesbaden, Vieweg, **2007**.
- [11] Parvulescu, V.I., Grange, P., *Catal. Today* 46, **1998**, 233-316.
- [12] Tronconi, E., Colombo, M., *Catal. Today* 151, **2010**, 223-230.
- [13] Iwasaki, M., Shinjoh, H., *Appl. Catal. A: Gen.* 390, **2010**, 71-77.
- [14] Metkar, P.S., Harold, M.P., *Appl. Catal. B: Environm.* 104, **2011**, 110-126.
- [15] Chae, H.J., Nam, I.S., *Appl. Catal. B: Environm.* 53, **2004**, 117-126.
- [16] Shi, A., Shen, M., *Appl. Catal. B: Environm.* 106, **2011**, 359-369.
- [17] Dzwigaj, S., Kefirov, R., *Microp. Mesop. Mater.* 131, **2010**, 1-12.
- [18] Weisweiler, W., Salker, A.V., *Appl. Catal. A: Gen.* 203, **2000**, 221-229.
- [19] Tronconi, E., Grossale, A., Nova, I., *J. Catal.* 265, **2009**, 141-147.
- [20] Grünert, W., Schwidder, M., *Chem. Ing. Tech.* 79, **2007**, 871-877.
- [21] Dedecsek, J., Wichterlova, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, **1999**, 629-637.
- [22] Oliveira, M.L.M., Silva, C.M., *Appl. Catal. B: Environm.* 88, **2009**, 420-429.
- [23] Grünert, W., Hayes, N.W., Joyner, R.W., Shpiro E.S., Siddiqui, M.R.H., Baeva, G.N., *J. Phys. Chem.* 98, **1994**, 10832-10846.
- [24] Kharas, K.C.C., Liu, D.-J., Robota, H.J., *Catal. Today* 26, **1995**, 129-145.

- [25] Rhodes, C.J., *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 103, **2007**, 287-325.
- [26] Dedeczek, J., Wichterlova, B., *J. Catal.* 200, **2001**, 160-170.
- [27] Peden, C.H.F., Kwak, J.H., *J. Catal.* 275, **2010**, 187-190.
- [28] Zecchina, A., Lamberti, C., *J. Phys. Chem. B* 103, **1999**, 3833-3844.
- [29] Moretti, G., *Appl. Catal. B: Environm.* 91, **2009**, 499-506.
- [30] Kefirov, R., Dzwigaj, S., *Microp. Mesop. Mater.* 116, **2008**, 180-187.
- [31] Sultana, A., Nanba, T., *Appl. Catal. B: Environm.* 101, **2010**, 61-67.
- [32] Sachtler, W. M. H., Sarkany, J., *Catal. Lett.* 16, **1992**, 241-249.
- [33] Roduner, E., Ene, A.B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 6520-6531.
- [34] Goodman, B.R., Schneider, W.F., *Catal. Lett.* 56, **1998**, 183-188.
- [35] Krivoruchko, O.P., Larina, T.V., *Appl. Catal. B: Environm.*, **2011**, 1-10.
- [36] Kuroda, Y., Kumashiro, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 649-656.
- [37] Lopez, J.M., Navarro, M.V., *Microp. Mesop. Mater.* 130, **2010**, 239-247.
- [38] Delahay, G., Coq, B., Broussous, L., *Appl. Catal. B: Environm.* 12, **1997**, 49-59.
- [39] Corma, A., Fornes, V., Palomares, E., *Appl. Catal. B: Environm.* 11, **1997**, 233-242.
- [40] Fickel, D.W., Lauterbach, J.A., *Appl. Catal. B: Environm.* 102, **2011**, 441-448.
- [41] Bhargava, S.K., Kladis, C., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 203, **2003**, 193-202.
- [42] Mathisen, K., Nicholson, D.G., *Microp. Mesop. Mater.* 84, **2005**, 261-274.
- [43] Ahrens, M., Marie, O., *J. Catal.* 271, **2010**, 1-11.
- [44] Shelef, M., *Catal. Lett.* 15, **1992**, 305-310.
- [45] Centi, G., Perathoner, S., Shioya, Y., *Res. Chem. Intermed.* 17, **1992**, 125-135.
- [46] Marquez-Alvarez, C., McDougall, G.S., Guerrero-Ruiz, A., *Appl. Surf. Sci.* 78, **1994**, 477-484.
- [47] Dedeczek, J., Wichterlova, B., Kubat, P., *Microp. Mesop. Mater.* 32, **1999**, 63-74.
- [48] Iwamoto, M., Yahiro, H., Kutsuno, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, **1989**, 583-584.
- [49] Iwamoto, M., Furukawa, H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1272-1273.
- [50] Iwamoto, M., Yahiro, H., *J. Phys. Chem.* 95, **1991**, 3727-3730.
- [51] Dzwigaj, S., Janas, J., *Appl. Catal. B: Environm.* 85, **2009**, 131-138.
- [52] Delahay, G., Arous, W., Tounsi, H., *Catal. Commun.* 6, **2005**, 281-285.
- [53] Delahay, G., Kieger, S., *Appl. Catal. B: Environm.* 52, **2004**, 251-257.
- [54] Burch, R., Millington, P.J., *Appl. Catal. B: Environm.* 2, **1993**, 101-116.

- [55] Erkfeldt, S., Petersson, M., *Appl. Catal. B: Environm.* **102**, **2011**, 547-554.
- [56] Sachtler, W.M.H., Adelman, B.J., *Appl. Catal. B: Environm.* **11**, **1996**, L1-L9.
- [57] Qi, G., Wang, Y., Yang, R.T., *Catal. Lett.* **121**, **2007**, 111-117.
- [58] Sierraalta, A., Anez, R., *J. Catal.* **205**, **2002**, 107-114.
- [59] Sachtler, W.M.H., Sun, Q., Gao, Z., *Catal. Lett.* **78**, **2002**, 1-5.
- [60] Grünert, W., Kumar, M.S., *J. Catal.* **239**, **2006**, 173-186.
- [61] Olsson, L., Wilken, N., *Catal. Today*, **2010**, 237-243.
- [62] Sierraalta, A., Bermudez, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **228**, **2005**, 203-210.
- [63] Kahrstedt, J., Dorenkamp, R., Düsterdiek, T., Nigro, G., 32. Internationales Wiener Motorensymposium **2011**.
- [64] Volkswagen AG, intern.
- [65] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, **1938**, 309-319.
- [66] Paul A. Webb, Micromeritics, Clyde Orr, 1. Auflage, **1997**.
- [67] Horvath, G., Kawazoe, K., *J. Chem. Eng. Jpn.* **16**, **1983**, 470-475.
- [68] Seifert, J., Emig, G., *Chem. Ing. Tech.* **59**, **1987**, 475-484.
- [69] Massa, W., Kristallstrukturbestimmung, 6. Auflage, Vieweg Teubner, **2009**.
- [70] Spieß, L., Teichert, G., Moderne Röntgenbeugung, 2. Auflage, Vieweg Teubner, **2009**.
- [71] Lowell, S., Shields, J.E., Characterization of Porous Solids and Powders, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- [72] Watts, J.F., Wolstenholme, J., An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, **2003**.
- [73] Klasson, M., Berndtsson, A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, **1974**, 427-434.
- [74] Moulder, J.F., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, **1992**.
- [75] Beamson, G., Briggs, D., High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta XPS300 Database, John Wiley and Sons Ltd., **1992**.
- [76] Gaarenstroom, S.W., Winograd, N., *J. Chem. Phys.* **67**, **1977**, 3500-3506.
- [77] Moretti, G., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **95**, **2009**, 499-506.
- [78] Meda, L., Cerofolini, G.F., *Surf. Interface Anal.* **36**, **2004**, 756-759.
- [79] Wagner, C.D., *Anal. Chem.* **51**, **1979**, 466-469.
- [80] Briggs, D., Seah, M.P., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Eds., 477-520, Wiley, **1983**.
- [81] Briggs, D., Seah, M.P., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray

- Photoelectron Spectroscopy, Eds, 521-526, Wiley, **1983**.
- [82] Koebel, M., Madia, G., Elsener, M., *Catal. Today* **73**, **2002**, 239-247.
 - [83] Tanabe, T., Iijima, T., *Appl. Catal. B: Environm.* **6**, **1995**, 145-153.
 - [84] Rahkamaa-Tolonen, K., Maunula, T., *Catal. Today* **100**, **2005**, 217-222.
 - [85] Ding, L., Zheng, Y., *Microp. Mesop. Mater.* **101**, **2007**, 432-439.
 - [86] Corma, A., Jiang, J., Yu, J., *Angew. Chem.* **122**, **2010**, 3186-3212.
 - [87] Tarborda, F., Montes, C. *Microp. Mesop. Mater.* **143**, **2011**, 196-205.
 - [88] Cheng, Y., Hoard, J., *Catal. Today* **136**, **2008**, 34-39.
 - [89] Lishan, C., Qiang, L., *Pet. Sci.* **7**, **2010**, 541-546.
 - [90] Dzwigaj, S., Janas, J., Mizera, J., *Catal. Lett.* **126**, **2008**, 36-42.
 - [91] Dzwigaj, S., Janas, J., Gurgul, J., *Appl. Catal. B: Environm.* **91**, **2009**, 217-224.
 - [92] Schmieg, S.J., Peden, C.H.F., Kim, C.H., *Catal. Today* **184**, **2012**, 252-261.
 - [93] Olsson, L., Wilken, N., *Appl. Catal. B: Environm.* **111**, **2012**, 58-66.
 - [94] Brandenberger, S., Kröcher, O., *Appl. Catal. B: Environm.* **101**, **2011**, 649-659.
 - [95] Lui, Z., Xie, G., *J. Catal.* **224**, **2004**, 42-49.
 - [96] Weitkamp, J., Burger, B., *Microp. Mesop. Mater.* **30**, **1999**, 3-41.
 - [97] Liu, F., Zhang, C., *Appl. Catal. B: Environ.* **103**, **2011**, 369-977.
 - [98] Chuang, K.H., Huang, Y.N., *Appl. Catal. A: General* **397**, **2011**, 234-240.
 - [99] Cheng, Y., Peden, C.H.F., *Catal. Today* **151**, **2010**, 266-270.
 - [100] Jander, Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 14. Auflage, Hirzel Verlag, **1995**.
 - [101] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, **1951**, 373-380.
 - [102] <http://www.iza.structure.org/databases/> (Zugriff am 27.04.2013)

10 Anhang

10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ).....	3
Abbildung 2:	Temperaturbereich aus einem 2.0 l, 105 kW TDI Motor von einem NEFZ [7]	4
Abbildung 3:	Prinzip der Speicherung und Regeneration eines NO _x -Speicherkatalysators [1,6,9].....	6
Abbildung 4:	Prinzip eines NH ₃ -SCR-Katalysators [10].....	7
Abbildung 5:	Katalytische SCR-Aktivität verschiedener Metallzeolithe, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0 bzw. NO:NO ₂ = 1:1, RG = 60.000 h ⁻¹	11
Abbildung 6:	Schematische Darstellung einer NO ₂ -Kupfer-Zeolithverbindung [58] .	14
Abbildung 7:	Aufbau einer SCR-Unterbodenanlage aus einem 2.0 l TDI Passat [7]	15
Abbildung 8:	Aufbau einer motornahen SCR-Anlage aus einem MDB-Dieselmotor [8].....	19
Abbildung 9:	Schema eines SCR-Durchflusssubstrats und SDPF-Filtersubstrats sowie schematische Darstellung der SCR-Reaktion	20
Abbildung 10:	Erforderliche Eigenschaften eines Partikelfilters	21
Abbildung 11:	REM-Aufnahme eines SCR-Durchflusssubstrates.....	24
Abbildung 12:	REM-Aufnahme eines SCR-beschichteten Partikelfilters.....	24
Abbildung 13:	Adsorptionsisotherme nach IUPAC, a) für ein mikroporöses System, Typ I; b) für ein mesoporöses System, Typ IV [66]	26
Abbildung 14:	Schematische Ermittlung der chemisorbierten NH ₃ -Menge [66]	29
Abbildung 15:	Schematischer Vorgang einer Röntgenbeugung	30
Abbildung 16:	a) Photoemission, b) Auger- und c) Shake-Up-Prozess von Cu(II)-Ionen.....	34
Abbildung 17:	Wagner-Plot von Cu-ZSM-5 [23].....	36
Abbildung 18:	Vereinfachtes Fließbild der Modellgasanlage	38
Abbildung 19:	Ausschnitt aus der Reaktionsphase und Desorptionsphase bei 200 °C	39
Abbildung 20:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO ₂ -Verhältnisses, RG = 60.000 h ⁻¹	48
Abbildung 21:	N ₂ O-Menge der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO ₂ -Verhältnisses, RG = 60.000 h ⁻¹	48

Abbildung 22:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0	49
Abbildung 23:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 60.000 h ⁻¹	50
Abbildung 24:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:1, RG = 60.000 h ⁻¹	51
Abbildung 25:	Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH ₃ -Menge der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:1, RG = 60.000 h ⁻¹	52
Abbildung 26:	REM-Aufnahme eines Kat_A1-Katalysators, Vergleich unbehandelt (a) und b)) und gealtert für 5 Stunden bei 850 °C (c) und d).....	53
Abbildung 27:	Elementmapping von Kupfer (rot) und Silizium (grün) mittels REM/EDX-Aufnahme eines Kat_A1-Katalysators, Vergleich unbehandelt und gealtert für 5 Stunden bei 850 °C.....	54
Abbildung 28:	Typische Adsorptions- (durchgezogene Linie) und Desorptionsisotherme (gestrichelte Linie) eines Kat_A1-Katalysators mittels N ₂ -Physisorption.....	55
Abbildung 29:	Logarithmische Auftragung der Adsorptionsisotherme eines Kat_A1-Katalysators mittels N ₂ -Physisorption. Die Auftragung erfolgte auf Basis der in Abbildung 28 dargestellten Daten.	56
Abbildung 30:	Adsorptionsisotherme der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung.....	57
Abbildung 31:	Spezifische Oberflächen der Kat_A1-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung.....	57
Abbildung 32:	Porendurchmesserverteilung der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung nach der Horvath-Kawazoe-Methode	59
Abbildung 33:	NH ₃ -Chemisorption des Kat_A1-Katalysators.....	60
Abbildung 34:	NH ₃ -Chemisorption des Kat_A1-Katalysators nach hydrothormaler Alterung für 5 Stunden bei 850 °C	61
Abbildung 35:	NH ₃ -Chemisorption der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung.....	61

Abbildung 36:	Röntgendiffraktogramm des Kat_A1-Katalysators sowie der Ausgangskomponenten	63
Abbildung 37:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	64
Abbildung 38:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	66
Abbildung 39:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $20^\circ \leq 2\theta < 26^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	66
Abbildung 40:	XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten Kat_A1-Katalysators	67
Abbildung 41:	XPS-Übersichtsspektren der Kat_A1-Katalysatoren nach hydrothormaler Alterung a) 750 °C, 24 h, b) 800 °C, 5 h, c) 850 °C, 5 h	68
Abbildung 42:	Intra- und extrazeolithische Kupferphase auf einem Partikel [23]	70
Abbildung 43:	Fitanalyse der Cu 2p-Linie der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung; a) unbehandelt, b) 750 °C, 24 h, c) 800 °C, 5 h, d) 850 °C, 5 h	71
Abbildung 44:	Wagner-Plot der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	74
Abbildung 45:	Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO ₂ -Verhältnisses, RG = 60.000 h ⁻¹	77
Abbildung 46:	N ₂ O-Menge der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit des NO:NO ₂ -Verhältnisses, RG = 60.000 h ⁻¹	77
Abbildung 47:	N ₂ O-Menge der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0 bzw. NO:NO ₂ = 1:1, RG = 60.000 h ⁻¹	78
Abbildung 48:	Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0	79
Abbildung 49:	Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 60.000 h ⁻¹	80
Abbildung 50:	Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:1, RG = 60.000 h ⁻¹	81

Abbildung 51:	Katalytische Aktivität der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$	81
Abbildung 52:	Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A1- und Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$	82
Abbildung 53:	REM-Aufnahme eines Kat_A3-Katalysators; Vergleich unbehandelt (a) und b)) und gealtert für 5 Stunden bei 850°C (c) und d)).....	84
Abbildung 54:	Typische Adsorptions- (durchgezogene Linie) und Desorptionsisotherme (gestrichelte Linie) eines Kat_A3-Katalysators mittels N_2 -Physisorption	85
Abbildung 55:	Logarithmische Auftragung der Adsorptionsisotherme eines Kat_A3-Katalysators mittels N_2 -Physisorption. Die Auftragung erfolgte auf Basis der in Abbildung 54 dargestellten Daten.	86
Abbildung 56:	Porendurchmesserverteilung der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung nach der Horvath-Kawazoe-Methode	87
Abbildung 57:	Porendurchmesserverteilung der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand nach der BJH-Methode.....	88
Abbildung 58:	Adsorptionsisotherme der Kat_A1 (durchgezogene Linie)- und Kat_A3-Katalysatoren (gestrichelte Linie) mittels N_2 -Physisorption im unbehandelten Zustand	89
Abbildung 59:	Adsorptionsisotherme der Kat_A1 (durchgezogene Linie)- und Kat_A3-Katalysatoren (gestrichelte Linie) mittels N_2 -Physisorption nach Alterung für 5 Stunden bei 850°C	89
Abbildung 60:	Spezifische Oberflächen der Kat_A3-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung.....	90
Abbildung 61:	NH_3 -Chemisorption des Kat_A3-Katalysators.....	91
Abbildung 62:	NH_3 -Chemisorptionsmenge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	92
Abbildung 63:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	93

Abbildung 64:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $7^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung	95
Abbildung 65:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $17,5^\circ \leq 2\theta < 22,5^\circ$ im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung	95
Abbildung 66:	XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten Kat_A3-Katalysators	96
Abbildung 67:	Fitanalyse der Cu 2p-Linie des Kat_A3-Katalysators im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung: a) Ausgangszustand, b) 750 °C, 24 h, c) 800 °C, 5 h, d) 850 °C, 5 h, e) 950 °C, 2 h.....	99
Abbildung 68:	Wagner-Plot der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung	102
Abbildung 69:	Inhomogene Gleichverteilung der SCR-Beschichtung auf einem Dieselpartikelfilter (Querschnittssicht).....	103
Abbildung 70:	Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit von der eingesetzten SCR-Beschichtungs menge, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$	105
Abbildung 71:	Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$	106
Abbildung 72:	N_2O -Menge der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$	107
Abbildung 73:	Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeiten, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$	107
Abbildung 74:	Katalytische Aktivität der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$	108
Abbildung 75:	Spezifische Oberflächen der Kat_SDPF-Katalysatoren nach der BET-Methode im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung...	109
Abbildung 76:	Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$	110
Abbildung 77:	Röntgendiffraktogramme der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung	111

Abbildung 78:	Vereinfachtes Schema einer Dealuminierung.....	115
Abbildung 79:	Katalytische Aktivität der verschwefelten SCR-Katalysatoren im Vergleich zum Ausgangszustand; a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	117
Abbildung 80:	Katalytische Aktivität der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Entschwefelung bei einer Temperatur von 650 °C, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	119
Abbildung 81:	SCR-Reaktion und anschließende Freisetzung von SO ₂ von a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren während der Entschwefelung bei einer Temperatur von 650 °C, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	121
Abbildung 82:	Spezifische Oberfläche der Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Verschwefelung	122
Abbildung 83:	Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A1 und Kat_A3-Katalysatoren	123
Abbildung 84:	Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A1-Katalysatoren	124
Abbildung 85:	Röntgendiffraktogramme der unbehandelten und verschwefelten Kat_A3-Katalysatoren	125
Abbildung 86:	Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren als Funktion der Kontaktzeit bei Raumtemperatur	128
Abbildung 87:	Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren als Funktion der Temperatur für 4 Stunden Kontaktzeit.....	128
Abbildung 88:	Kupferaustrag der Kat_A1-Katalysatoren in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	129
Abbildung 89:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 60.000 h ⁻¹	130
Abbildung 90:	Katalytische Aktivität der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung bei einem pH-Wert von 3, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	132
Abbildung 91:	N ₂ O-Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung bei einem pH-Wert von 3, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	134

Abbildung 92:	Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte NH ₃ -Menge (gefüllte Balken) der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, RG = 60.000 h ⁻¹	135
Abbildung 93:	Cu(I)-Nachweis als Cuproin-Chelat [100].....	136
Abbildung 94:	Spezifische Oberfläche der Kat_A1, Kat_A3 und Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung mit angesäuerter Harnstoffwasserlösung (HWL)	137
Abbildung 95:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes	138
Abbildung 96:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von 5° ≤ 2θ < 12° vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes	139
Abbildung 97:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von 20° ≤ 2θ < 26° vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes	139
Abbildung 98:	Röntgendiffraktogramme der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung	141
Abbildung 99:	Röntgendiffraktogramme der Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung	141
Abbildung 100:	Fitanalyse der Cu-2p-Linie der Kat_A3-Katalysatoren im a) unbehandelten und im b) geleachten Zustand	144
Abbildung 101:	Wagner-Plot der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung, pH = 3.....	146
Abbildung 102:	Ausschnitt eines motorgealterten SCR-Katalysators Kat_A1 mit einer Laufleistung von 50.000 km aus einem 2.0 l TDI Fahrzeug im Unterboden	148
Abbildung 103:	Katalytische Aktivität der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 60.000 h ⁻¹	149
Abbildung 104:	Katalytische Aktivität der Kat_A3-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 60.000 h ⁻¹	150

Abbildung 105: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$	151
Abbildung 106: N_2O -Menge der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$	152
Abbildung 107: Spezifische Oberfläche der Kat_A1-Katalysatoren nach der BET-Methode mit unterschiedlichen Laufleistungen und nach hydrothermalen Alterung	152
Abbildung 108: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen	153
Abbildung 109: Röntgendiffraktogramme der Kat_A1-Katalysatoren in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta < 12^\circ$ mit unterschiedlichen Laufleistungen	154
Abbildung 110: XPS-Übersichtsspektrum des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km	155
Abbildung 111: Wagner-Plot des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km	158
Abbildung 112: REM_Aufnahmen der Kat_A1-Katalysatoren: unbehandelt, 850°C , 50.000 km	159
Abbildung 113: Schematische Darstellung einer Ringbildung des Kat_A1-Katalysators, wie in Abbildung 102 dargestellt	160
Abbildung 114: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der unbehandelten a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 0:0$ ohne Sauerstoff, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_A1 und Kat_A3; $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_SDPF	181
Abbildung 115: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der unbehandelten a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 0:0$ mit Sauerstoff, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_A1 und Kat_A3; $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_SDPF	182
Abbildung 116: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothermalen Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$	183

Abbildung 117: Desorbierte NH ₃ -Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3-und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	184
Abbildung 118: Theoretische NH ₃ -Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3-und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis NO:NO ₂ = 1:0, RG = 30.000 h ⁻¹	185
Abbildung 119: NH ₃ -Chemisorption auf dem Kat_A3-Katalysator; hydrothermale Alterung für 30 min bei 950 °C	186
Abbildung 120: NH ₃ -Chemisorption auf dem Kat_A3-Katalysator; hydrothermale Alterung für 2 Stunden bei 950 °C	186
Abbildung 121: Fitanalyse der Cu 2p-Linie des Kat_SDPF-Katalysators im Ausgangszustand	187
Abbildung 122: Ausschnitt eines motorgealterten SCR-Katalysators Kat_A3 mit einer Laufleistung von 100.000 km aus einem 2.0 l TDI Fahrzeug im Unterboden	188
Abbildung 123: Kristallstruktur von <i>beta</i> -Zeolith [102]	189
Abbildung 124: Kristallstruktur von <i>Chabasit</i> -Zeolith [102]	189

10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Abgasgrenzwerte für PKW [6].....	4
Tabelle 2:	Gegenüberstellung von SCR im Unterboden und motornah [64]	21
Tabelle 3:	Versuchsprogramm Chemisorption.....	28
Tabelle 4:	Bindungsenergie und Augerparameter von Cu(0), Cu(I) und Cu(II) [23,78]	35
Tabelle 5:	Parameter für die Modellgasuntersuchung	37
Tabelle 6:	Zusammenfassung der durchgeführten hydrothermalen Alterungen an SCR-Katalysatoren	43
Tabelle 7:	Versuchsreihe der Metallauswaschung	44
Tabelle 8:	Katalysatornomenklatur	45
Tabelle 9:	NH ₃ -Chemisorptionsmenge der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	62
Tabelle 10:	XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°).....	65
Tabelle 11:	XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	69
Tabelle 12:	XPS-Elementkonzentrationen der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	69
Tabelle 13:	Cu/Si-Verhältnis an der Oberfläche und im Volumen des Katalysators Kat_A1 im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung mittels XPS- und RFA-Untersuchung	70
Tabelle 14:	Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A1-Katalysator im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	72
Tabelle 15:	Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A1-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	73
Tabelle 16:	NH ₃ -Chemisorptionsmenge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	92

Tabelle 17:	XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Beschichtung (9,6°):Substrat (10,4°).....	94
Tabelle 18:	XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	97
Tabelle 19:	XPS-Elementkonzentrationen der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	97
Tabelle 20:	Verhältnis zwischen Kupfer und Silizium auf der Kat_A1- und Kat_A3-SCR-Oberfläche im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	98
Tabelle 21:	Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A3-Katalysator im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	100
Tabelle 22:	Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung	101
Tabelle 23:	XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_SDPF-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Beschichtung (9,6°):Substrat (28,5°).....	112
Tabelle 24:	XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und schwefelgealterten Kat_A1-Katalysatoren, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°).....	124
Tabelle 25:	XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und schwefelgealterten Kat_A3-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (10,4°).....	124
Tabelle 26:	Kupferaustrag der Kat_A1-, Kat_A3- und Kat_SDPF-Katalysatoren nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit vom pH-Wert	131
Tabelle 27:	XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysatoren, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°).....	140
Tabelle 28:	XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (10,4°).....	142
Tabelle 29:	XRD-Intensitätsverhältnis der unbehandelten und geleachten Kat_SDPF-Katalysatoren, Beschichtung (9,6°):Substrat (28,5°).....	142
Tabelle 30:	XPS-Elementkonzentrationen des unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysators	142

Tabelle 31:	XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien des unbehandelten und geleachten Kat_A1-Katalysators	143
Tabelle 32:	XPS-Elementkonzentrationen des unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysators	143
Tabelle 33:	XPS-Bindungsenergien (BE) der C 1s-, O 1s-, Si 2p- und Cu 2p-Linien des unbehandelten und geleachten Kat_A3-Katalysators	143
Tabelle 34:	Cu/Si- und Al/Si-Verhältnis auf der Kat_A3-Katalysatoroberfläche vor und nach einer Metallauswaschung.....	144
Tabelle 35:	Ergebnisse der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_A3-Katalysator vor und nach einer Metallauswaschung	144
Tabelle 36:	Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A3-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung.....	145
Tabelle 37:	XRD-Intensitätsverhältnis der Kat_A1-Katalysatoren mit unterschiedlichen Laufleistungen, Beschichtung (7,6°):Substrat (10,4°).....	154
Tabelle 38:	XPS-Elementkonzentration des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km	155
Tabelle 39:	Cu/Si-Verhältnis an der Oberfläche und im Volumen des Katalysators Kat_A1 mit einer Laufleistung von 50.000 km.....	156
Tabelle 40:	Tiefenprofil des Kat_A1-Katalysators mit einer Laufleistung von 50.000 km	156
Tabelle 41:	Cu 2p Bindungsenergie, Cu KLL kinetische Energie und die kombinierten Augerparameter α' der Kat_A1-Katalysatoren mit einer Laufleistung von 50.000 km	157
Tabelle 42:	Ergebnisse der untersuchten SCR-Katalysatoren im Überblick; + = positiv, - = negativ, o = neutral.....	162
Tabelle 43:	Abgaskondensat aus einem MDB-Motor [64]	180
Tabelle 44:	Konzentrationen der Rein- sowie Mischgase für die Modellgasuntersuchungen.....	180
Tabelle 45:	Ergebnis der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_SDPF-Katalysator im Ausgangszustand	187

10.3 Abgaskondensat aus einem MDB-Motor

Tabelle 43: Abgaskondensat aus einem MDB-Motor [64]

	pH-Wert	Cl ⁻ / ppm	SO ₄ ²⁻ / ppm	NO ₃ ⁻ / ppm	NH ₄ ⁺ / ppm
Probenentnahme: 30	2 – 8,5	0 – 55	0 – 64	0 – 380	0 – 1.800

10.4 Modellgasuntersuchung

Die Tabelle 44 zeigt die Konzentrationen der verwendeten Rein- sowie Mischgase aus handelsüblichen Stahlflaschen:

Tabelle 44: Konzentrationen der Rein- sowie Mischgase für die Modellgasuntersuchungen

Modellgas	Konzentrationen
N ₂	100 %
O ₂	100 %
CO ₂	100 %
NO	10 %; Rest N ₂
NO ₂	1,3 %; Rest N ₂
NH ₃	5 %; Rest N ₂
CO	100 %
H ₂ O	100 %

Bestimmung der NH₃-Speicher- und NH₃-Oxidationsmenge

- NH₃ in Abwesenheit von NO_x ohne Sauerstoff

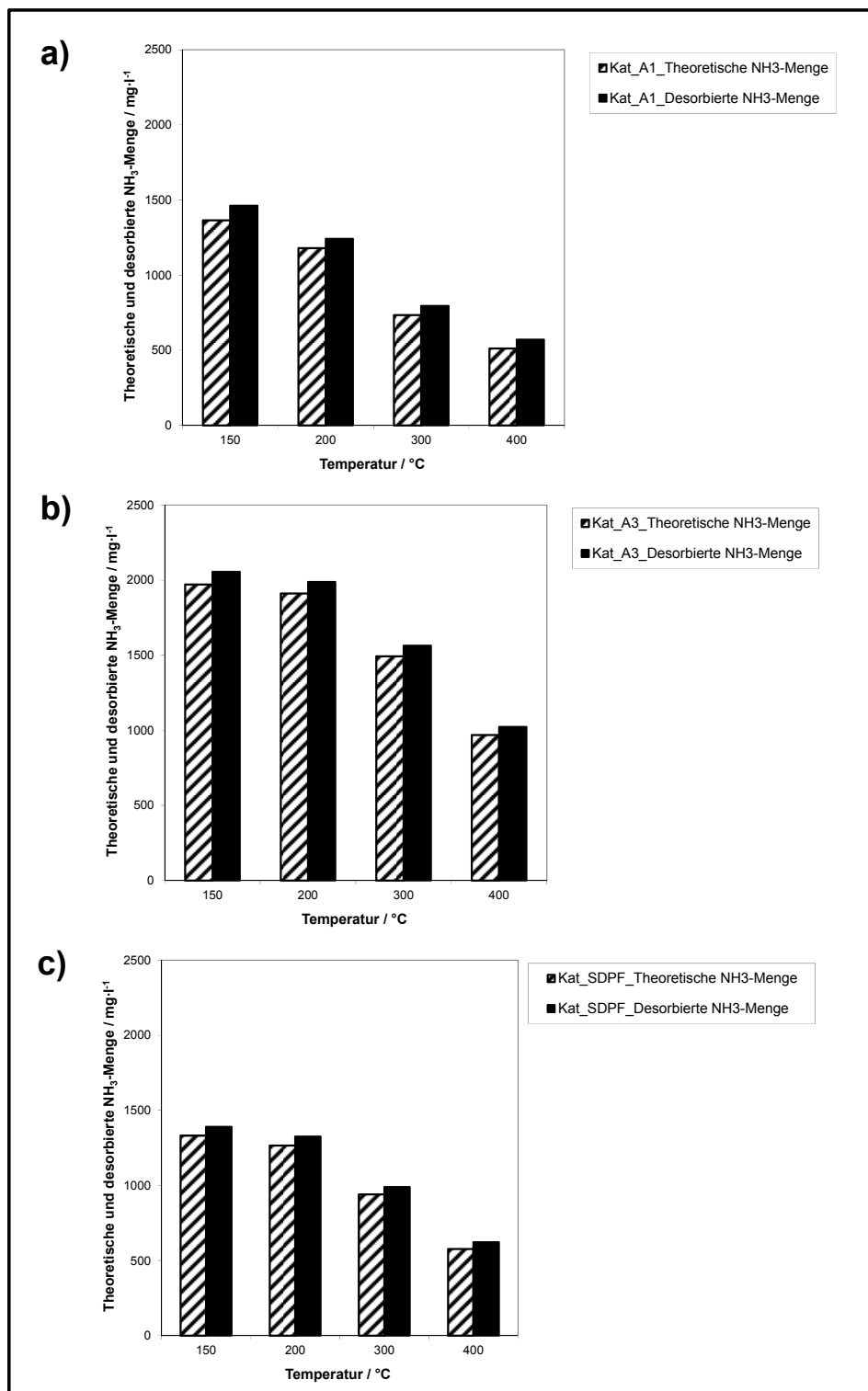


Abbildung 114: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH₃-Menge der unbehandelten a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren, Gasverhältnis NO:NO₂ = 0:0 ohne Sauerstoff, RG = 60.000 h⁻¹ für Kat_A1 und Kat_A3; RG = 40.000 h⁻¹ für Kat_SDPF

- NH_3 in Abwesenheit von NO_x mit Sauerstoff

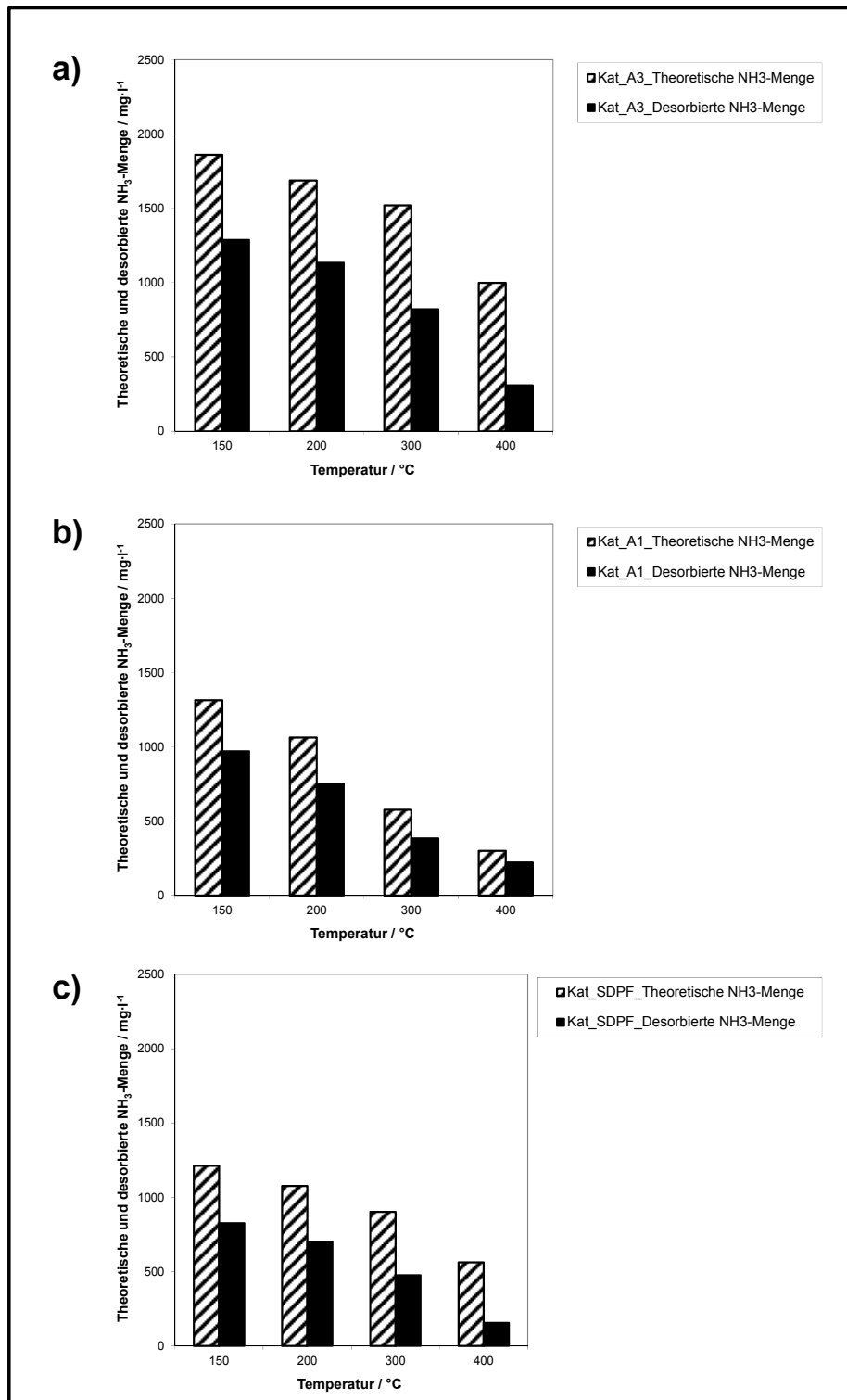


Abbildung 115: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der unbehandelten a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 0:0$ mit Sauerstoff, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_A1 und Kat_A3; $\text{RG} = 40.000 \text{ h}^{-1}$ für Kat_SDPF

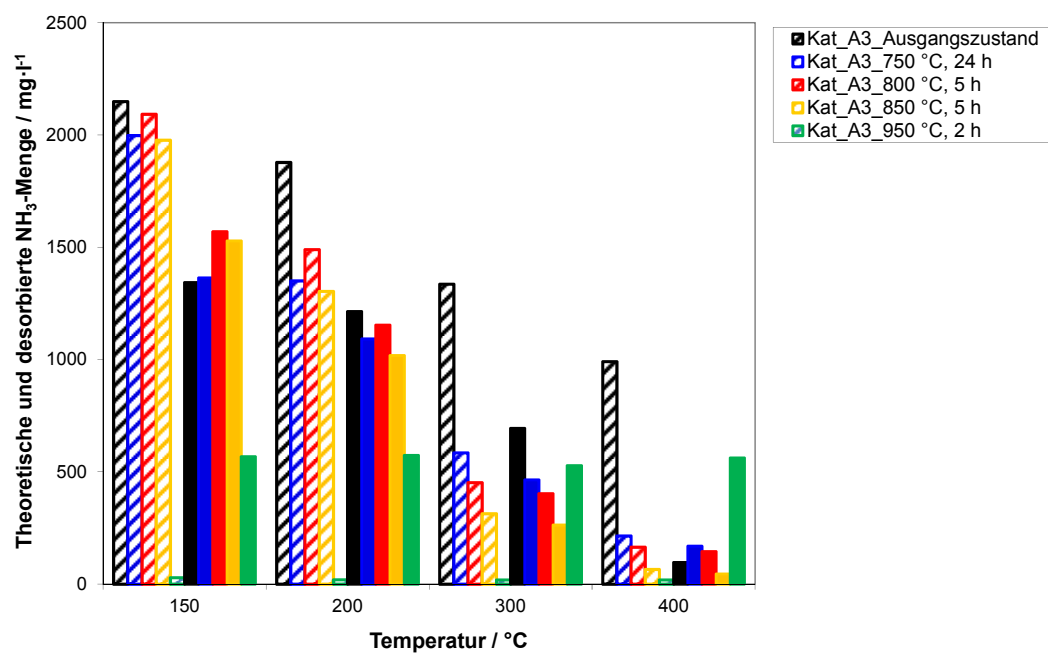


Abbildung 116: Theoretische (schraffierte Balken) und desorbierte (gefüllte Balken) NH_3 -Menge der Kat_A3-Katalysatoren im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Alterung, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 60.000 \text{ h}^{-1}$

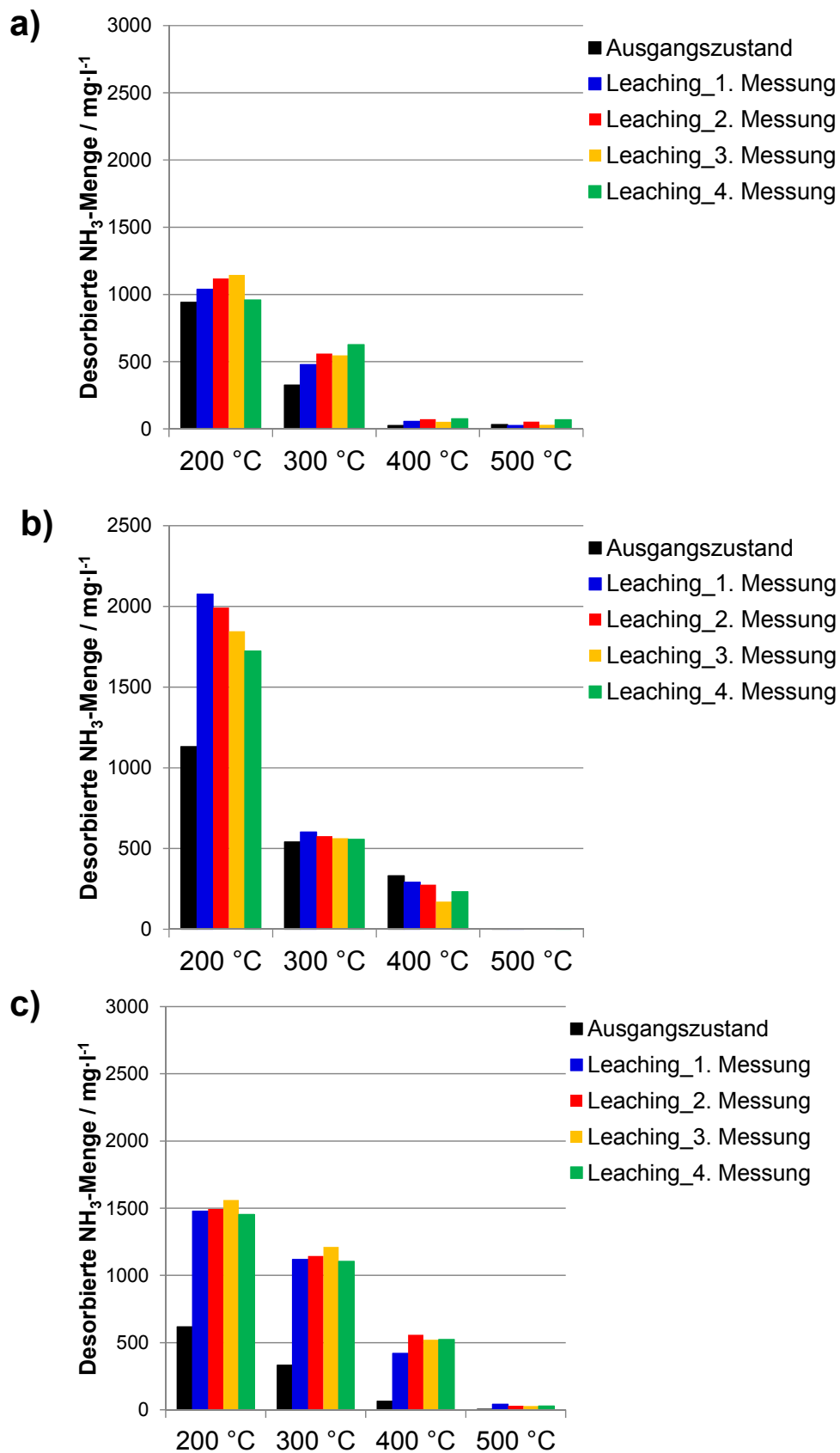


Abbildung 117: Desorbierte NH_3 -Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$

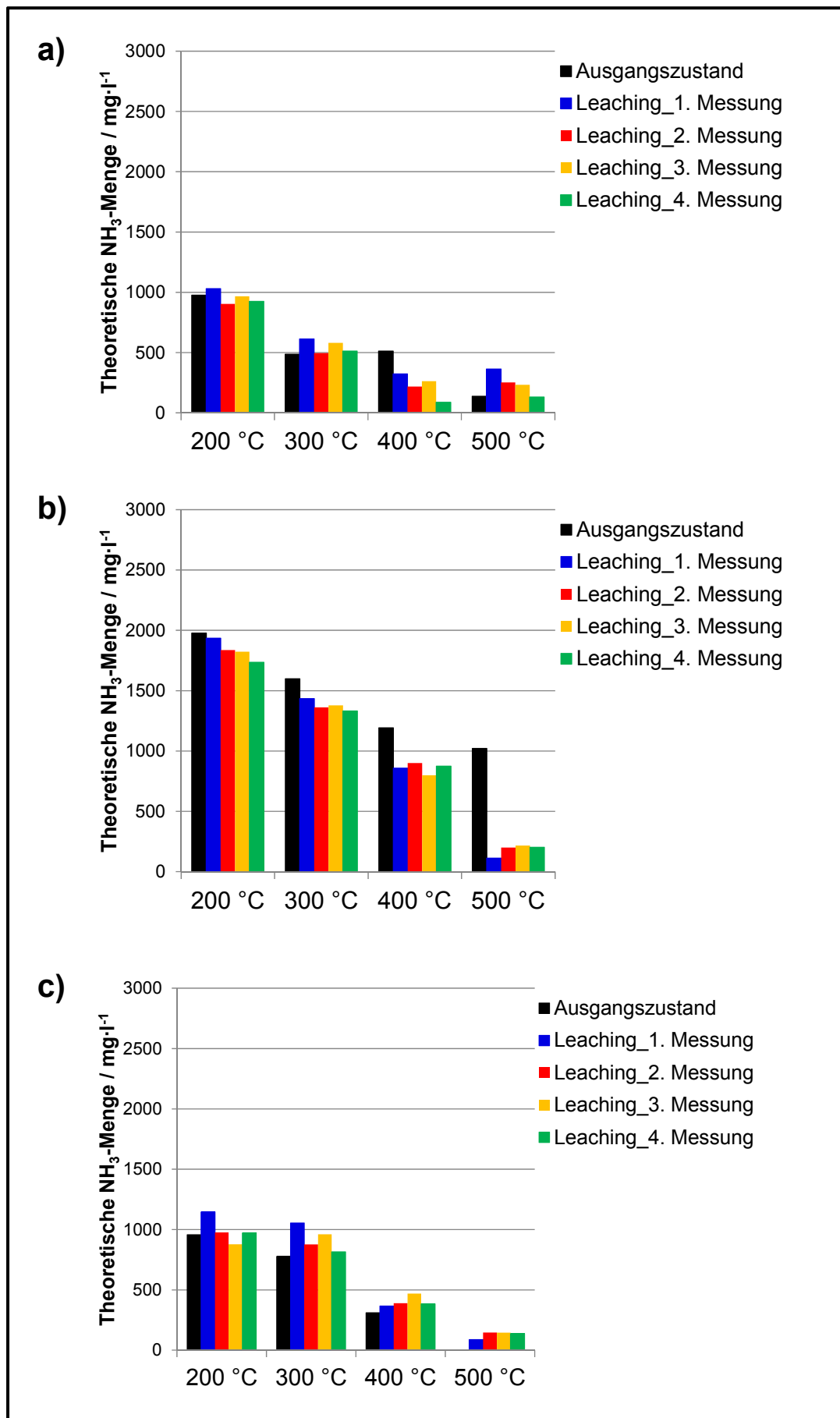


Abbildung 118: Theoretische NH_3 -Menge der a) Kat_A1-, b) Kat_A3- und c) Kat_SDPF-Katalysatoren vor und nach einer Metallauswaschung in Abhängigkeit des pH-Wertes, Gasverhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:0$, $\text{RG} = 30.000 \text{ h}^{-1}$

10.5 Chemisorption

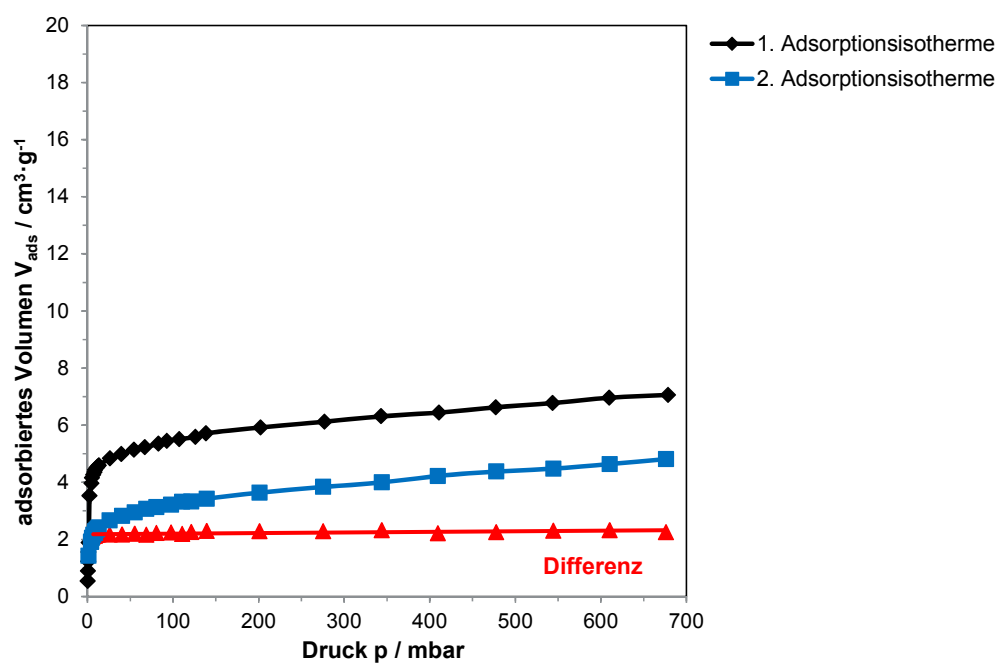


Abbildung 119: NH_3 -Chemisorption auf dem Kat_A3-Katalysator; hydrothermale Alterung für 30 min bei 950 °C

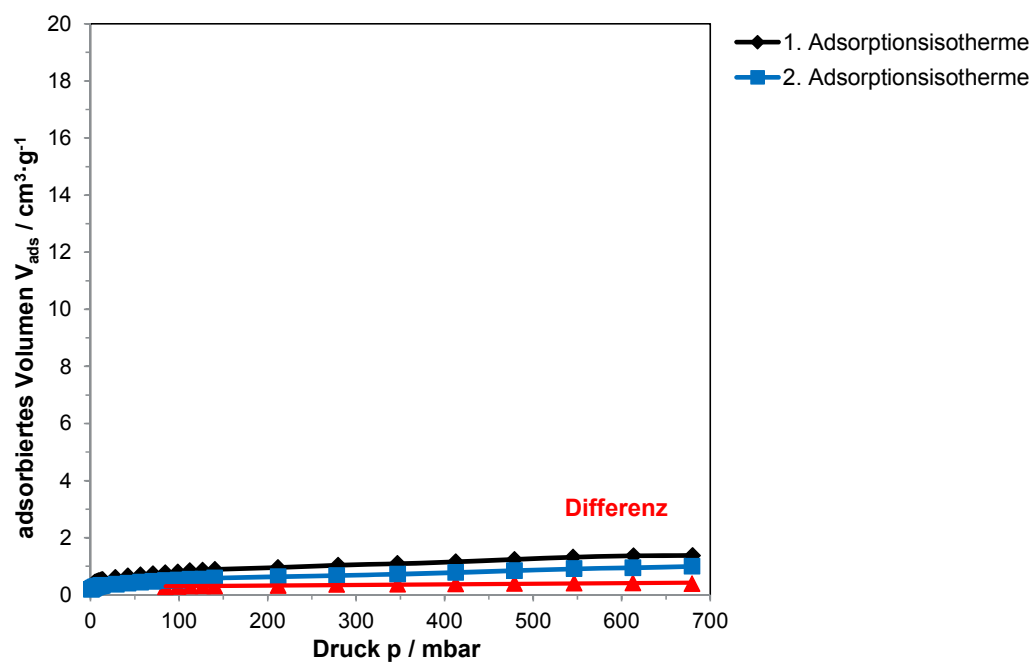


Abbildung 120: NH_3 -Chemisorption auf dem Kat_A3-Katalysator; hydrothermale Alterung für 2 Stunden bei 950 °C

10.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

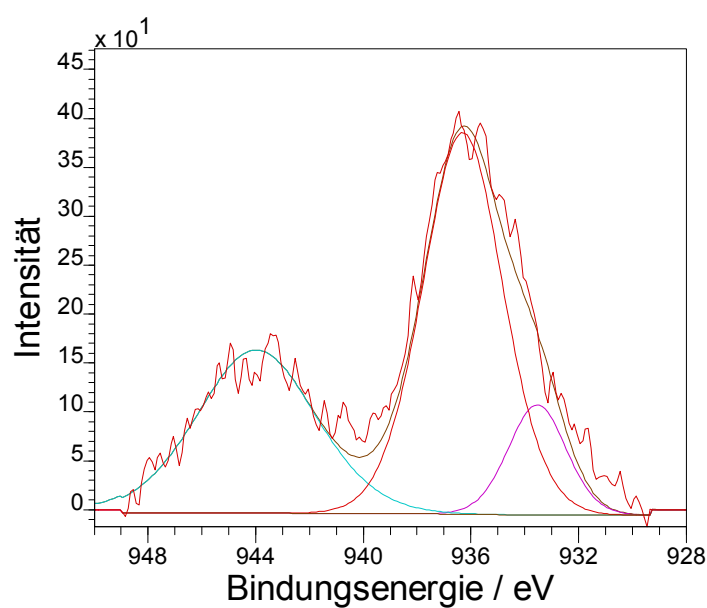


Abbildung 121: Fitanalyse der Cu 2p-Linie des Kat_SDPF-Katalysators im Ausgangszustand

Tabelle 45: Ergebnis der Cu 2p-Kurvenanpassung sowie die dazugehörigen Flächenanteile des Kupfers im Kat_SDPF-Katalysator im Ausgangszustand

Zustand	BE / eV (FWHM)			Flächenanteil / %		
	Cu(I) / eV	Cu(II) / eV	Cu(0) / eV	Cu(I) / %	Cu(II) / %	Cu(0) / %
Ausgangszustand	933,5 (2,52)	936,4 (3,49)	-	18,2	81,8	-

10.7 Motorgealterter SCR-Katalysator

Ausschnitt eines motorgealterten SCR-Katalysators Kat_A3 aus einem 2.0 I TDI Fahrzeug im Unterboden

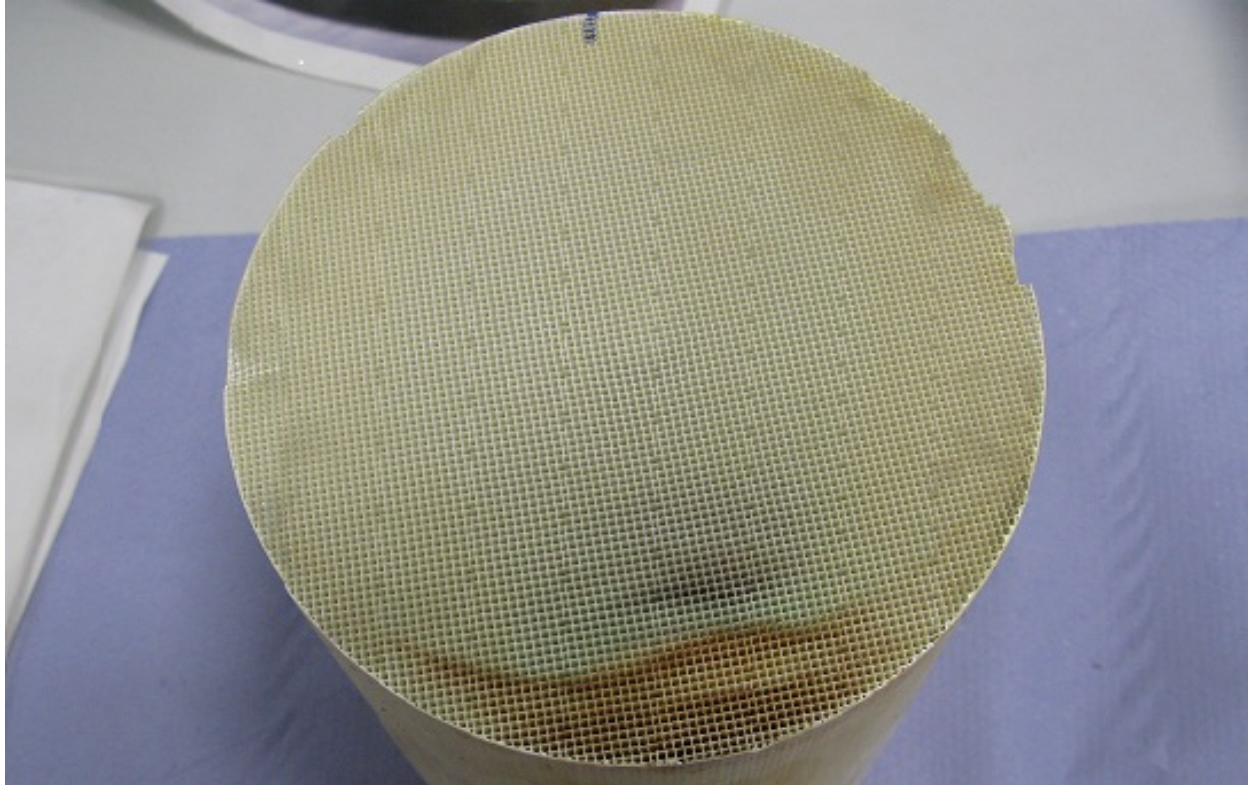


Abbildung 122: Ausschnitt eines motorgealterten SCR-Katalysators Kat_A3 mit einer Laufleistung von 100.000 km aus einem 2.0 I TDI Fahrzeug im Unterboden

10.8 Kristallstruktur von *beta*- und *Chabasit*-Zeolith

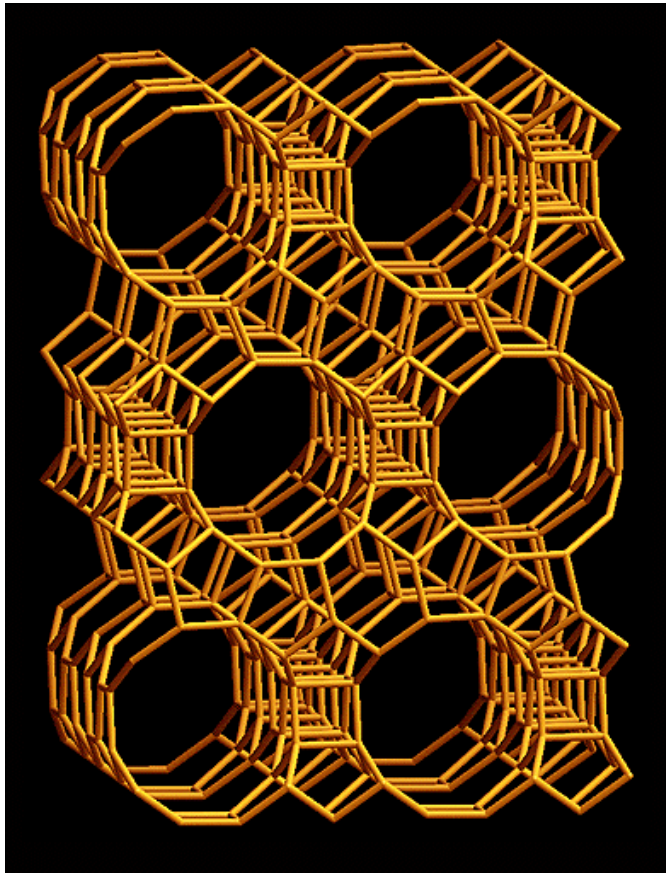


Abbildung 123: Kristallstruktur von *beta*-Zeolith [102]

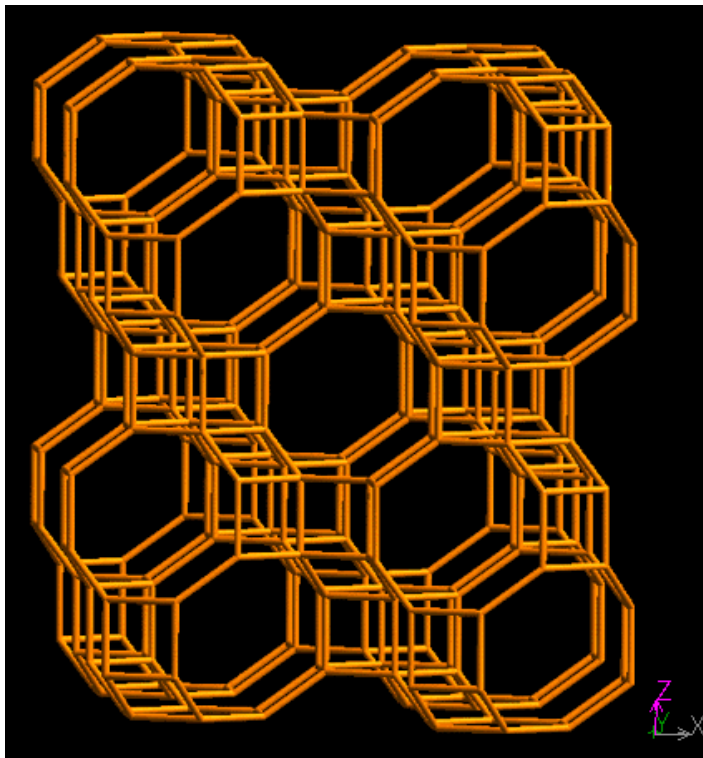


Abbildung 124: Kristallstruktur von *Chabasit*-Zeolith [102]

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Wolfsburg, den 19.07.2013

(Jovina Addo-Mensah)

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Wolfsburg, den 19.07.2013

(Jovina Addo-Mensah)